

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Remy HÉBERT

Ingénieur I. C. P. — Licencié ès sciences

1^{RE} THÈSE

Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 juin 1949 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président*

CHAMPETIER	} <i>Examineurs</i>
LAVAL	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1950

FACULTÉ DES SCIENCES.

THÈSES

Nom du Candidat : **HÉBERT.**

Prénom : **Remy.**

(Souligner le prénom usuel.)

(Éventuellement.)

Nom de jeune fille :

Date de la soutenance : 8 juin 1949.

Numéro d'ordre : N° 269.

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

HÉBERT (Remy). — Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles. — Paris, Imprimerie Nationale, 1950, in-4°, 46 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 269.

HÉBERT (Remy). — Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles. — Paris, Imprimerie Nationale, 1950, in-4°, 46 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 269.

HÉBERT (Remy). — Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles. — Paris, Imprimerie Nationale, 1950, in-4°, 46 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 269.

HÉBERT (Remy). — Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles. — Paris, Imprimerie Nationale, 1950, in-4°, 46 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 269.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Remy HÉBERT

Ingénieur I. C. P. — Licencié ès sciences

1^{RE} THÈSE

Contribution à l'étude de la structure physico-chimique des argiles

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 juin 1949 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

CHAMPETIER }
LAVAL } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

. 1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM..	T	Botanique.	TEISSIER.....	T	Zoologie.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions et Topologie.	P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	MONNIER.....		Physiologie générale.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PIVETEAU.....		Géologie.
Robert LÉVY....	T	Physiologie comparée.	ROCARD.....	T	Physique.
Henri VILLAT...	T	Mécanique des fluides et applications.	H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	LAFFITE.....		Chimie (P. C. B.).
M. FRÉCHET....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	COULOMB.....	T	Physique du globe.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} COUSIN....	T	Biologie animale (P. C. B.).
PAUTHENIER....	T	Électrotechnique générale.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DRACH.....		Zoologie.
JOB.....	T	Chimie générale.	KASTLER.....		Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHATELET.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	EPHRUSSL.....	T	Génétique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GAUTHERET....		Biologie végétale (P. C. B.).
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	LUCAS.....		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	MAX MORAND...		Physique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	ARNULF.....		Optique appliquée.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	SOLEILLET....		Physique.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	DANJON.....	T	Astronomie.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	FROMAGEOT....		Chimie biologique.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	LAPORTE.....		Physique générale et Radio-activité.
G. DARMOIS....	T	Mathématiques générales.	JANET.....		Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	EICHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	DE CUGNAC....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	LAVAL.....		Physique (P. C. B.).
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	M ^{lle} CAUCHOIS..		Chimie-Physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THELLIER.....		Physique du Globe.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	AUDUBERT....		Électrochimie.
WYART.....		Minéralogie.	L'HÉRITIER....		Génétique.
			GRIVET.....	T	Radio-Électricité.
			PONCIN.....		Mécanique des fluides.
			THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
			DUBREIL.....		Mathématiques générales.
			QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
			JUNG.....		Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER.



À mes Parents

À mes Grands-Parents

A Monsieur Pierre JOLIBOIS

Membre de l'Institut

Témoignage de respectueuse reconnaissance

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES,

PAR REMY HÉBERT,

INGÉNIEUR-DOCTEUR DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

(8 juin 1949.)

SOMMAIRE.

	Pages.		Pages.
INTRODUCTION.	3	II. <i>Analyse spectrographique</i>	30
Première partie : ÉTUDE DU CISEMENT DE CORMEILLES.		Préparation des réactifs.....	33
Ramassage et préparation des échantillons.	5	Mode d'obtention des spectres.....	34
Désignation des échantillons : Marnes... ..	5	Résultats	34
Gypses... ..	6	Analyse spectrographique des gypses.....	35
I. <i>Détermination de la composition minéralogique des échantillons :</i>		III. <i>Dosages divers</i>	35
A. Analyse chimique des échantillons bruts.	6	Deuxième partie : ÉTUDE DE DIVERS ÉCHANTILLONS.	
B. Réaction à la benzidine.....	10	Argiles de la région de Dahra (Est de Mostaganem). — (Montmorillonites).....	39
C. Méthodes physiques :		Cendres de charbon.....	41
1. Analyse thermique différentielle	11	Échantillons provenant du gisement de soufre de Narbonne	41
2. Analyse thermogravimétrique	15	Échantillons provenant de fouilles en Asie Mineure	41
3. Spectres de rayons X.....	20	Argiles de Rougé.....	41
4. Méthode pectographique	21	Troisième partie : REMARQUES GÉNÉRALES.	
D. Analyse chimique des argiles pures.....	21	Réaction à la benzidine.....	44
E. Analyse chimique fractionnée.....	23	Floculation simultanée de solutions pures colloïdales d'alumine et de silice.....	45
F. Étude des gypses de Cormeilles :		CONCLUSION	46
Analyse chimique	26	<i>Bibliographie</i>	47
Analyse thermogravimétrique	27		
Déshydratation du gypse.....	28		

INTRODUCTION.

La colline de Cormeilles-en-Parisis montre l'une des plus belles coupes géologiques de la région parisienne; le front de taille de la carrière en exploitation, haut de 80 mètres, présente à découvert toute l'épaisseur du

ludien avec ses alternances de marnes et de gypses; au-dessus vient la succession des marnes supragypseuses, type saumâtre de l'étage sannoisien, série très complexe de couches saumâtres et lacustres alternées

s'étagéant des marnes bleues jusqu'au calcaire de Brie en passant par les marnes blanches de Pantin, brunes à cyrènes et vertes. Enfin, le tout est dominé par le Stampien, représenté par les sables de Fontainebleau et les marnes à huîtres.

En regardant de loin la suite de ces bancs sur lesquels M. SOYER (1) [*] a publié une étude géologique très détaillée, on ne peut qu'être frappé par les colorations diverses prises par les différentes couches de marnes; un examen plus minutieux permet de constater parfois des changements de nuances encore très nets dans l'épaisseur même de ces bancs, produits par d'autres petites couches intermédiaires n'ayant parfois pas plus d'un centimètre de haut mais toujours parfaitement tranchées et souvent homogènes.

Les échantillons que l'on en retire se présentent sous des aspects divers : marnes vertes finement litées se désagrégeant facilement dans l'eau, blanches à cassure conchoïdale mouchetées d'inclusions brunes, brunes finement feuilletées s'effritant en plaquettes sous la pression des doigts.

Les conditions si diverses qui avaient présidé à la formation de ces marnes expliquaient cette variété dont l'analyse chimique devait rendre compte, soit que la composition quantitative traduise des différences dans la structure intime des argiles de base, soit que l'analyse qualitative décèle la présence de minéraux accessoires englobés dans celles-ci.

Cette analyse chimique poussée faisait l'objet primitif de ce travail.

L'analyse quantitative étant parfois impuissante à déterminer la composition minéralogique de certaines marnes, si elle n'est secondée par des méthodes physiques, il a été fait ensuite largement usage de ces dernières qui permettent par comparaisons et recoupements des déterminations plus rigoureuses. C'est ainsi que M. RIVIÈRE avait déjà pu déceler aux rayons X des différences peu importantes mais nettes dans les diagrammes fournis par les gros bancs de Cormeilles. Cette étude physique nous a donné l'occasion de nous étendre et de préciser certaines propriétés physiques de différentes familles d'argiles.

L'analyse spectrographique était la méthode de choix capable de résoudre la deuxième partie de ce problème en signalant la présence d'éléments inhabituels; il est en effet bien connu que les argiles aux propriétés absorbantes remarquables retiennent quantité de corps : citons la pyrite, l'opale, le zircon, la strontiane, l'hématite, l'ilménite... décelés par simple examen minéralogique, ce qui laissait supposer l'existence de beaucoup d'autres contenus à l'état de traces, indécélables par les méthodes les plus fines chimiques ou pétrographiques. Cette méthode appliquée à l'analyse des échantillons

bruts ne donnant que des résultats médiocres, il était nécessaire de mettre au point des méthodes d'analyse plus détaillées adaptées soit aux gypses, soit aux marnes; cette dernière pouvant s'appliquer à tout échantillon de nature silicatée, il en a été fait usage dans l'examen d'échantillons divers qui nous ont été remis.

La présence de ces éléments rares dans les argiles pourrait peut être expliquer les colorations anormales qu'elles prennent parfois à la calcination ainsi que l'abondance des oligo-éléments dans les sols qui résultent de leur altération.

Enfin, des échantillons de nature argileuse et de provenances diverses ont été étudiés par les mêmes méthodes physiques et chimiques, ce qui permet de tirer à la fin quelques remarques générales.

Cette thèse est divisée en trois parties :

I. Étude du gisement de Cormeilles comprenant :

La détermination de la composition minéralogique des échantillons par l'analyse chimique des échantillons bruts, la réaction à la benzidine, les méthodes physiques (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, spectres de rayons X, méthode pectographique), l'analyse chimique des argiles pures et leur analyse chimique fractionnée.

L'analyse spectrographique des marnes et des gypses.

II. Étude de divers échantillons argileux ou non.

III. Des remarques générales, un essai de synthèse des argiles par voie humide à froid et la conclusion.

Qu'il me soit permis avant de commencer l'exposé de ce travail d'exprimer ma très vive et respectueuse gratitude à celui qui en fut l'instigateur et ne ménagea jamais les conseils bienveillants et éclairés pour le mener à bien, Monsieur le Professeur Pierre JOLIBOIS, membre de l'Institut.

Ce m'est également un devoir agréable de remercier M. BOULLÉ et M. NICOL qui mirent à mon service avec la plus grande amabilité toute leur compétence, sans oublier non plus tous mes sympathiques camarades du Laboratoire de Chimie qui me déchargèrent souvent avec spontanéité d'une partie du travail et me simplifièrent ainsi singulièrement la tâche.

MM. LAMBERT, administrateurs de la plâtrière de Cormeilles, m'ont facilité l'accès de la carrière; qu'ils veuillent bien accepter aussi tous mes remerciements et plus particulièrement M. CHASSEVENT qui m'a guidé et conseillé dans le ramassage des échantillons.

Monsieur l'Inspecteur général FRIEDEL, Directeur de l'École des Mines, m'a permis de travailler dans le Laboratoire de l'École et je suis heureux de lui témoigner ici toute ma reconnaissance.

[*] Les chiffres gras indiqués entre parenthèses dans le texte renvoient à la bibliographie.

Pour faciliter la compréhension de ce qui va suivre, rappelons que les principaux minéraux argileux ont été classés en quatre groupes :

de formules brutes usuelles :

I. Groupe kaolinique :

a. Kaolinite.....	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}.$
b. Halloysite.....	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}.$
c. Métahalloysite.....	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}.$

II. Groupe montmorillonitique :

a. Pyrophyllite.....	$\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}.$
b. Montmorillonite.....	$(\text{Al}_2, \text{Mg}_3) \text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O} + z\text{H}_2\text{O}$
c. Série { beidellite.....	
↑ ↓	
montronite.....	

III. Argiles micacées :

Illite.....	$\text{K}_2\text{O}, 6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}.$
Potash clay, etc.....	$(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}, n\text{H}_2\text{O}.$

IV. Argiles fibreuses :

Sépiolites.....	$3\text{SiO}_2, 2(\text{MgO}), 4\text{H}_2\text{O}.$
↑ ↓	
Palygorskites	

(P. MUNIER et A. RIVIÈRE. *Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique.*)

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE DU GISEMENT DE CORMEILLES.

Ramassage et préparation des échantillons.

Les couches sont parfois fort épaisses (marnes vertes 5, 25 m, marnes bleues 8,81 m); aussi, des quantités de l'ordre d'une vingtaine de kilos de matière ont-ils été ramassés en prenant des morceaux de la grosseur du poing à différentes hauteurs et tout le long du banc étudié. En concassant ensuite ces morceaux au laboratoire, les mélangeant en un tas dont une partie était broyée au mortier de porcelaine, prenant à nouveau une partie de la poudre obtenue et la pulvérisant jusqu'à passage intégral à travers le tamis 200, on pouvait espérer obtenir un échantillon dont la composition se rapprocherait de celle de la teneur moyenne du banc. Dans le cas de couches très homogènes et peu épaisses, quelques kilogrammes seulement suffisaient.

Désignation des échantillons

Les échantillons sont désignés suivant la numérotation adoptée par M. SOYER (1); celle-ci ne permet aucune équivoque et elle a l'avantage d'indiquer la position des échantillons les uns par rapport aux autres et par rapport à l'ensemble de la coupe, le n° 285 représentant la terre végétale et le n° 80 la

quatrième masse du gypse qui constitue le fond de la carrière.

Les échantillons suivants qui nous semblaient les plus caractéristiques du gisement ont été ramassés :

Marnes.

Marnes à huîtres.

269. Marnes argileuses panachées vertes et grises.

268. Marne argilo-sableuse.

Calcaire de Sannois.

262. Calcaire blanc grisâtre, en lits alternants cristallins et amorphes.

256. Marne argileuse grise, compacte.

Marnes vertes.

242. Marnes vertes compactes sans modules, non compris la partie inférieure de ce banc bleu-noirâtre dont il a été pris un échantillon particulier (242 bis).

Glaises à cyrènes.

241. Un échantillon d'un filet argileux pur.

Marnes blanches.

236 à 233. Marne blanche calcaire, compacte, légèrement verdâtre en deux bancs dits « La Blanche ».

232 et 230. Marne blanche dite « Marne Amérique ».

Marnes bleues.

- 223 à 207. Un échantillon moyen de toute la couche.
 217. Un échantillon d'une couche bleu foncé finement litée particulièrement homogène.

Marnes d'Entre-deux-masses.

153. Marne argileuse verte, compacte, dite « La Savonneuse ».
 152 à 151 bis. Marné gris clair, dure, compacte, gypseuse.
 151 bis. Cette couche est partagée en deux zones l'une supérieure grise, l'autre inférieure beige, qui ont fourni chacune un échantillon.
 151. Marne blanche, dure, compacte, mouchetures argileuses, vertes et roses, rognons de silex, à dendrites.

Deuxième masse du gypse.

122. Deux échantillons de cette marne compacte conchoïdale : l'un correspondant à la partie jaune de la base (122), l'autre à la partie grise du sommet (122 bis).

Marnes à lucines.

108. Marnes panachées, argileuses, très feuilletées surtout à la base, blanc verdâtre, bleutées et jaunâtres.
 102. Marne bleuâtre compacte, noduleuse, cassure conchoïdale.
 101. Marne jaune fibreuse (les cristaux de gypse ont été laissés de côté).

*Gypses.**Marnes blanches.*

240. Gypse saccharoïde légèrement marneux, finement feuilleté, passant parfois à des marnes blanches, dit « Le Marabet ».

Marnes bleues.

206. Gypse saccharoïde blanchâtre, marneux à la base, assez dur, bien cristallisé.

Haute masse du gypse.

- 201-183. Constituant le banc tendre de la première masse du gypse. Gypse saccharoïde.
 182-165. Constituant le banc dur de la première masse du gypse et situé immédiatement au-dessous du banc précédent; gypse saccharoïde.

Deuxième masse du gypse.

- 150-123. Constituée de gypse saccharoïde et de gypse Pied d'Alouette.
 92-93-91. Trois couches bien caractéristiques de la troisième masse du gypse. Gypse Pied d'Alouette à cristaux opposés par la pointe.

Afin de connaître la composition des cristaux de gypse Pied d'Alouette purs, des cristaux de cette sorte de la couche 93 ont été triés à la main et débarrassés de toute trace argileuse par lavage à l'eau courante; ils constituent l'échantillon 93.

*I. Détermination de la composition minéralogique des échantillons.**A. ANALYSE CHIMIQUE
DES ÉCHANTILLONS BRUTS.*

Il était nécessaire avant toute étude plus approfondie de connaître la composition globale des échantillons rapportés et d'essayer ensuite de déterminer la composition minéralogique de ceux-ci, certainement très variable d'une couche à l'autre pour un gisement de formation aussi diverse.

Il était déjà facile de remarquer à l'œil nu de fortes proportions de calcaire blanc, enrobant de faibles quantités d'argiles décelables à leur couleur verte ou brune, des fins cristaux de gypse inclus dans des marnes d'aspect assez divers par elles-mêmes, passant du jaune clair au noir-bleu le plus foncé. Les différences manifestées dans les propriétés plastiques de celles-ci étaient-elles dues à la présence en plus ou moins grande quantité de gypse ou de calcaire, ou bien, tout simplement, à la nature même de l'argile de base constituant ces marnes ?

Les analyses ont été conduites de la manière suivante :

— sur une même prise, dosage de la silice, de

la somme (alumine + oxyde de fer + oxyde de titane) de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie;

— sur une autre, des mêmes constituants mais de l'oxyde de titane à la place de l'oxyde de fer;

— sur d'autres, détermination des sulfates, alcalins, gaz carbonique et eau.

Fusion aux carbonates et insolubilisation de la silice.
 On pèse exactement environ 0,5 g de silicate préalablement desséché à poids constant à 110° que l'on mêle intimement dans un creuset de platine à six fois son poids de carbonate de sodium sec, pulvérisé et parfaitement pur. Dans le cas de marnes difficilement attaquables, mélanger intimement au mortier que l'on rincera finalement avec du carbonate pur. Le mélange est tassé au fond du creuset, puis on couvre le tout d'une mince couche de carbonate de sodium pur. Le creuset étant couvert, on chauffe d'abord quelques instants au moyen d'un bec Méker avec une petite flamme, puis élève graduellement la température pour amener le mélange à la fusion. Il faut éviter pendant cette opération d'envelopper complètement le creuset avec la flamme, ce qui paralyse la circulation d'air à l'inté-

rieur de celui-ci, cet air étant nécessaire pour oxyder certains produits qui peuvent se trouver dans le silicate. On chauffe au rouge pendant encore 10 minutes après la cessation de tout dégagement gazeux puis plonge brusquement le creuset encore rouge dans une capsule contenant un peu d'eau froide de manière à détacher le carbonate des parois. On place ensuite le creuset et le couvercle dans une capsule recouverte d'un verre de montre, reprend par de l'acide chlorhydrique demi-dilué et lave creuset et couvercle à l'eau chaude quand tout dégagement gazeux a cessé. On porte le creuset, lavé, au rouge et le tare. S'il présente des traces bleu noir dues à la présence de fer provenant de la réduction d'oxydes de fer par les gaz de la flamme et s'alliant au platine puis s'oxydant ensuite, on fait fondre quelques petits morceaux de bisulfate de potassium à l'intérieur, laisse refroidir, reprend par l'eau chaude et joint à la première solution.

On évapore une première fois à sec au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique puis dessèche la capsule couverte à 110° C pendant au moins une heure jusqu'à départ complet de toute odeur acide; on reprend ensuite par HCl à 5 % lave une dizaine de fois la silice par décantation avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide, puis avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique, ce que l'on vérifiera par addition de nitrate d'argent à 1 goutte du filtrat. Le liquide filtré est évaporé à sec puis le résidu desséché une seconde fois à 110° C et repris par de l'acide étendu comme précédemment. La quantité de silice ainsi récupérée oscille entre 0,5 et 3 % suivant la nature du silicate; cette silice secondaire retient énergiquement du fer (2).

Silice. On introduit les deux filtres séchés sommairement dans un creuset de platine, chauffe doucement d'abord, puis calcine très fortement. Si la silice était trop desséchée, des pertes seraient à craindre par entraînement de particules légères par la flamme provenant de la combustion trop rapide du papier séché. Il est bon de vérifier la pureté de cette silice en ajoutant au contenu du creuset quelques gouttes d'acide sulfurique demi-dilué (destiné à empêcher la volatilisation des oxydes métalliques à l'état de fluorures) et de l'acide fluorhydrique. On chauffe au bain de sable jusqu'à disparition de toute fumée blanche, puis calcine et tare à nouveau. On obtient par différence la silice éliminée à l'état de tétrafluorure de silicium volatil; une surcharge indique que cette silice retenait des oxydes métalliques que l'on récupérera par fusion au bisulfate de potassium et joindra au filtrat. (On peut pour faire cette opération utiliser le creuset provenant de la fusion, lavé, calciné et taré, et récupérer ainsi les oxydes par une seule fusion.)

Précipitation de l'alumine, de l'oxyde de fer et du

titane. On ajoute au filtrat, dont le volume doit se monter à environ 400 cm³, 20 cm³ de solution de chlorure d'ammonium à 100 g par litre, quelques gouttes de bleu de bromo-thymol et de l'ammoniaque diluée de moitié, goutte à goutte, jusqu'à virage de l'indicateur à teinte verte intermédiaire entre le jaune et le bleu. On fait bouillir lentement pendant 2 à 3 minutes, laisse décanter, filtre et lave une fois. Précipité et filtre sont placés dans un Bêcher, de l'acide chlorhydrique demi-dilué bouillant est ajouté jusqu'à totale dissolution du précipité et la liqueur est étendue jusqu'à 200 cm³ après élimination du papier filtre que l'on ne jette qu'une fois lavé à fond. On précipite l'alumine, les oxydes de fer et de titane dans cette solution comme précédemment. La forte proportion de chlorure de sodium retenu par le précipité gélatineux parfois important, rend cette opération absolument indispensable; on filtre et lave avec une solution étendue de nitrate d'ammonium jusqu'à élimination de toute trace de chlorure. On sèche le filtre et calcine longtemps en creuset de porcelaine jusqu'à poids constant, l'alumine retenant de l'eau avec une grande énergie. Le poids obtenu donne la somme : $Al_2 O_3 + Fe_2 O_3 + Ti O_2$.

Oxyde de fer. On introduit le précipité calciné dans un ballon à large ouverture, ajoute 20 cm³ de SO₄H₂ concentré et chauffe au bain de sable jusqu'à complète dissolution. Le fer est ensuite titré dans cette solution par la méthode de Campredon (réduction par le zinc et titration au permanganate).

Oxyde de titane. On dissout le précipité d'oxydes, provenant d'une autre prise dans le bisulfate de potassium liquide. Après refroidissement, le culot est dissous dans l'acide sulfurique à 10 %. La solution concentrée est placée dans une fiole de 200 cm³ additionnée de 1 cm³ d'eau oxygénée puis amenée au trait de repère par de l'eau distillée. Une coloration jaune ne tarde pas à se développer; au bout de 10 minutes, elle a atteint son plein développement et il est possible de faire les mesures colorimétriques.

L'appareil utilisé est l'électrophotomètre de P. MEUNIER, construit par A. JOBIN et G. YVON, dont on connaît le principe : un faisceau de lumière monochromatique se partage en deux; une partie, après traversée d'une cuve à faces parallèles contenant le liquide à étudier et d'un système de coins absorbants, équivalent à une lame à faces parallèles d'épaisseur variable, tombe sur une cellule photoélectrique à sélénium; l'autre, sur une autre cellule montée en opposition par rapport à la première. L'appareil étant réglé de telle sorte que la déviation du galvanomètre soit nulle quand le faisceau traverse le solvant, on introduit dans la cuve des solutions de titre connu en titane, de concentrations variables, colorées par de l'eau oxygénée, et ramène le spot du galvanomètre au zéro en agissant

sur le tambour commandant le système de coins. La courbe d'étalonnage est construite en portant en abscisses les divisions du tambour et en ordonnées les concentrations. On obtient la plus grande sensibilité en interposant un écran coloré donnant la radiation de longueur d'onde $0,47 \mu$. La courbe obtenue est une droite. La solution étalon est préparée par attaque d'oxyde de titane par le bisulfate de potassium, reprise par l'acide sulfurique dilué chaud et filtration. On en détermine le titre en précipitant à l'ébullition par l'ammoniaque le bioxyde de titane contenu dans une prise donnée, le séchant, le calcinant longtemps en creuset de platine au bec Meker et le pesant à l'état de TiO_2 .

Nous avons vérifié que la coloration due au sulfate ferrique est négligeable, du moins, dans le cas des marnes de Corneilles étudiées ici qui n'en contenaient pas plus de 7 %. Dans le cas contraire, l'addition de quelques gouttes d'acide phosphorique concentré masque immédiatement cette coloration sans apporter la moindre perturbation (3).

Alumine. Déterminée par différence entre la somme des oxydes métalliques et la somme de TiO_2 et Fe_2O_3 déterminés séparément.

Chaux. On ajoute 4 cm^3 d'acide acétique au filtrat provenant de la précipitation ammoniacale et fait bouillir; l'odeur de la vapeur doit être franchement acétique. On fait bouillir également 50 cm^3 d'oxalate d'ammonium à 4 % et les verse d'un seul coup dans l'autre liqueur bouillante retirée du feu. On agite une minute, remet sur le feu 10 minutes, toujours en agitant, laisse décanter 5 minutes, filtre chaud sur entonnoir calibré par décantation. On lave énergiquement et plusieurs fois le précipité resté dans le fond du bûcher à l'eau froide puis le verse sur le filtre et le lave encore une ou deux fois. Filtre et précipité sont introduits dans un bûcher contenant 200 cm^3 d'eau; on porte à ébullition après addition de 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré et titre immédiatement au permanganate N/5 jusqu'à coloration rose persistante.

Magnésie. Après addition de 50 cm^3 de solution saturée de phosphate disodique, le filtrat est porté à ébullition. On arrête alors le chauffage et verse goutte à goutte en agitant de l'ammoniaque concentrée jusqu'à virage très net à un bleu très accusé du bleu de bromo-thymol. Après un repos de 12 heures, on filtre la solution, lave le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien à l'eau ammoniacale à 3 %, le sèche et le calcine fortement en creuset de platine.

Sulfates.

On attaque comme précédemment 0,5 g de substance par le carbonate de sodium et, après précipitation des oxydes de fer, d'alumine et de titane, acidification du

filtrat par 1 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et ébullition, on précipite les sulfates par addition de 100 cm^3 d'une solution bouillante de chlorure de baryum N/10 versés d'un seul coup. On agite sur la flamme pendant cinq minutes, laisse reposer, lave par décantation à l'eau bouillante, entraîne sur le filtre et continue de laver à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute trace de chlorure. Après séjour à l'étuve, le précipité est calciné au Bunsen en creuset de porcelaine et pesé.

Alcalins.

Par la méthode de Lawrence-Smith. On mélange intimement dans un creuset d'agate 0,5 g de substance avec autant de chlorure d'ammonium sublimé, ajoute 3 g de carbonate de calcium dont la pureté aura été vérifiée et introduit le mélange dans un creuset en forme de doigt de gant de Lawrence-Smith en platine; le creuset est rincé avec 1 g de carbonate de calcium. On introduit le creuset muni de son couvercle dans une position oblique dans l'ouverture d'un cylindre en tôle; les $3/4$ de la longueur du tube peuvent ainsi pénétrer à l'intérieur et sont chauffés tout doucement d'abord sur bec papillon. Quand tout dégagement d'ammoniac a cessé, on chauffe progressivement jusqu'au rouge que l'on maintient trois quarts d'heure. Après refroidissement, on fait digérer avec de l'eau bouillante le contenu du creuset, porte à ébullition cinq minutes et filtre. Le résidu doit se dissoudre dans l'acide chlorhydrique sans laisser de minerai non décomposé; le contraire signifierait que l'attaque a été incomplète.

On traite le filtrat par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium, chauffe et filtre. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité à nouveau par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. On évapore à siccité les liqueurs filtrées réunies, chauffe avec soin à feu nu en capsule de platine pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu est dissous dans un peu d'eau et les dernières traces de calcium précipitées par l'oxalate d'ammonium et l'ammoniaque. On filtre et reçoit le filtrat dans un creuset de platine taré, l'additionne d'une goutte d'acide chlorhydrique, de manière à transformer en chlorures les carbonates qui auraient pu se former, évapore à sec au bain de sable, calcine légèrement en portant au rouge et tare à nouveau. On obtient ainsi la somme des chlorures.

Les chlorures sont dissous dans l'eau chaude et la solution obtenue versée dans une capsule de verre Pyrex de 100 cm^3 qui a été tarée après séjour à l'étuve à 110°C . On ajoute 10 cm^3 d'acide perchlorique à 16 % et met au bain de sable, évapore jusqu'à siccité sans que les cristaux formés soient blancs; 15 cm^3 de la solution suivante (100 cm^3 alcool à 95° + quelques gouttes d'acide perchlorique concentré) sont ensuite

ajoutées au contenu refroidi de la capsule et laissées en contact 10 minutes. On écrase les aiguilles cristallines au moyen d'un agitateur aplati du bout et filtre sur un petit entonnoir en prenant bien soin de ne pas entraîner de cristal. L'opération est renouvelée avec 15 cm³ d'alcool perchlorique et on lave avec 10 cm³ d'alcool non perchlorique en dernier. On redissout le précipité contenu sur le filtre dans l'eau bouillante et reçoit le filtrat dans la capsule, contenant la majeure partie du précipité. On ajoute quelques gouttes d'acide perchlorique concentré, évapore au bain de sable avec ménagement, met le produit sec à l'étuve puis tare quand il n'y a plus de dégagement de vapeurs blanches. Le poids de perchlorate de potassium déterminé permet de connaître la teneur en potasse d'où celle en soude par différence.

Gaz carbonique.

On le détermine en opérant dans le calcimètre de GEISLER; le CO₂ est chassé des carbonates par de l'acide chlorhydrique demi-dilué et on le dose par différence. L'appareil contenant l'acide est taré, taré à nouveau après introduction de la substance; on soulève le pointeau libérant l'acide qui tombe sur le minéral,

le gaz carbonique se dégage et est expulsé à l'air après passage dans un tube à boules contenant de l'acide sulfurique qui en retient l'humidité. (S'il se forme lors de l'attaque des grumeaux qui interdisent toute pénétration de l'acide, introduire un peu d'eau dans l'appareil avant de verser celui-ci et former en agitant une bouillie avec l'argile déjà contenue à l'intérieur; tarer à nouveau ensuite.) On augmente la précision de la mesure en faisant barboter dans l'appareil un courant d'air sec, qui chasse la totalité du CO₂. La différence de poids donne ensuite le poids de CO₂ dégagé.

Teneur en eau.

Par différence entre la perte au feu (calcination de la substance au rouge en creuset de Pt) et la teneur en CO₂. Les marnes contiennent souvent des matières organiques, le fer qui y est contenu, parfois à l'état ferreux, peut s'oxyder lors de la calcination; toutes causes d'erreurs qui rendent cette teneur en eau tout ce qu'il y a de plus approximative.

Avant d'être analysés, les échantillons ont été séchés une nuit à l'étuve à 105° C en négligeant la perte d'eau due à la déshydratation du gypse qui s'y trouve du reste en quantités relativement faibles.

ÉCHANTILLONS.	262.	242.	236 à 233.	232 à 230.	223 à 207.	217.	153.	152 à 151 (bis).	151 (bis).	151.	108.	101.
H ₂ O %.	2,50	6,99	2,33	2,56	6,60	4,13	5,78	11,06	6,27	3,20	7,74	6,34
CO ₂ .	28,27	3,99	34,14	31,27	12,30	25,00	24,10	17,74	12,68	31,98	7,74	32,21
SO ₃ .		0,15	0,01	0,00	5,00	1,61	2,23	18,70	21,50	0,00	0,00	0,10
CaO.	35,90	8,59	45,47	41,68	19,20	34,35	32,56	36,38	31,55	42,31	6,27	23,80
SiO ₂ .	30,10	51,45	10,26	14,78	36,58	20,00	23,39	11,35	17,66	14,67	52,66	16,66
Al ₂ O ₃ .	0,92	16,16	4,60	3,76	13,53	7,95	7,02	3,02	4,36	1,11	12,40	3,64
Fe ₂ O ₃ .	2,21	5,77	1,55	3,36	2,10	2,05	2,56	1,62	1,13	2,16	2,91	1,41
TiO ₂ .		0,71	0,10	0,10	0,45	0,20	0,30		0,30		0,29	0,12
MgO.	0,0	1,56	1,62	2,51	Traces.	0,20	2,30	Traces.	4,34	4,80	9,51	16,04
K ₂ O.		3,54			3,07	3,80	0,80				0,46	
Na ₂ O.		0,80			0,75	0,90	0,20					

SO ₄ Ca, 2 H ₂ O.		0,3	0,02		10,8	3,4	4,8	40,4	46,4			
CO ₃ Ca.	64,2	9,1	77,5	71,0	28	56,7	54,7	40,2	28,8	72,6		8,7
CO ₃ Ca, CO ₃ Mg.											15,6	59,8
Quartz et argile.	35,8	90,6	22,5	29,6	61,2	40	40,5	19,5	24,8	27,4	84,4	31,5

Les résultats de ces analyses sont groupés dans le tableau de la page 9. Les % en CO_3Ca et SO_4Ca , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été calculés, respectivement à partir des teneurs en CO_2 et SO_3 , la somme quartz + argile étant déterminée par différence.

On voit que les quantités de gypse et de calcaire associées aux argiles sont très variables. Les proportions de calcaire sont élevées et il paraît plus légitime de parler de calcaires argileux plutôt que de marnes, du moins dans certains cas.

Il serait difficile d'essayer de tirer des conclusions sur la nature chimique des argiles en se fondant sur les rapports moléculaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ceux-ci étant assez imprécis quand les quantités de calcaire et de gypse adjacents prédominent et les erreurs devenant fortes pour des % d'alumine ou de magnésie peu élevés. De plus, la silice totale dosée ainsi comprenait la silice combinée mais également de la silice libre comme des analyses ultérieures n'allaient pas tarder à le montrer.

Pourtant, on remarque tout de suite quelques analogies nous autorisant à supposer que certains échantillons possèdent une partie phylliteuse commune :

Ces caractères sont les suivants :

Présence d'une forte teneur en alumine, en oxyde de titane et en alcalins dans :

242, 223 à 207, 217, 153.

Forte teneur en magnésie dans :

151 bis, 151 et 108.

Ceci nous a incité alors à préparer des échantillons de ces argiles, pures cette fois-ci, en les débarrassant de toute trace de carbonate de calcium ou de gypse.

La décarbonatation est facile : il suffit de traiter simplement la marne par de l'acide chlorhydrique dilué. Ne risque-t-on pas ainsi d'attaquer en partie l'argile et de modifier la composition du résidu ? pour vérifier ceci, certains échantillons ont été traités de cette manière et le filtrat analysé ; on retrouve dans celui correspondant à 241 toute la chaux liée au gaz carbonique. Il n'en a pas été de même pour 108 :

Attaque par HCl à 5 %	Fe_2O_3 %	0,34
	CaO %	5,39
	MgO %	3,42

en attaquant par de l'acide à 2 % on ne retrouve plus dans le filtrat l'oxyde de fer qui était probablement dû à la dissolution d'un peu de limonite, mais la teneur en magnésie reste la même et celle de la chaux également, à peu de choses près.

CaO 5,01 % (0,089)

MgO 3,42 % (0,085) CO_2 7,74 % (0,175).

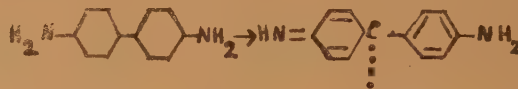
On constate que le coefficient moléculaire du gaz carbonique est égal à la somme des coefficients molé-

culaires de la chaux et de la magnésie, et qu'ainsi toute la magnésie du filtrat est due à la présence de dolomie. On peut dire que l'argile n'est pas attaquée, si l'on ne tient pas compte de la légère perte de chaux. On a trouvé de la même manière que 151 et 151 bis ne contenaient que du calcaire et 101, à la fois, du calcaire et de la dolomie.

Ceci confirmait les différences déjà constatées, car il est probable, que dans les marnes, la présence du magnésium entraîne la substitution de silicates aluminomagnésiens hydratés aux silicates d'alumine hydratés.

B. RÉACTION A LA BENZIDINE.

HENDRICKS remarqua qu'en agitant de la montmorillonite dans une solution aqueuse de benzidine, l'argile prenait une coloration bleue intense qui serait due à l'oxydation de la benzidine en sa forme semi-quinonique :



ENDELL et HOFMANN (4), reprenant cette réaction sur différentes espèces de minéraux, constatèrent que cette réaction n'était pas spécifique, des argiles telles que la kaolinite donnant une coloration bleu pâle et certaines montmorillonites par contre ne donnant qu'une faible coloration bleutée. Ils ne tirèrent aucune conclusion sur la cause de cette réaction : l'argile se colore en bleu alors que la solution reste incolore et il semble donc que seule la benzidine absorbée s'oxyde en semi-quinone colorée, à moins que ce ne soit la matière colorée semi-quinonique qui ne soit absorbée quantitativement. Les sels ferriques colorent la benzidine en bleu et l'on pourrait penser que les ions Fe liés à l'argile sont capables de réagir et sont les causes de cette coloration ; mais des minéraux qui en contiennent de grandes quantités ne donnent pas la réaction.

D'autres essais systématiques (5) effectués sur de nombreuses variétés de montmorillonites montrèrent que celles renfermant de l'aluminium ne donnaient pas ou ne donnaient que faiblement la réaction à la benzidine, celles magnésienne la donnent ainsi que des bentonites Ca ou Na et qu'en définitive la réaction avait lieu dans la plupart des cas.

Il semblait intéressant d'effectuer cet essai très rapide sur les marnes de Corneilles et de voir si les résultats étaient identiques pour toutes ou si, au contraire, certaines divergences se manifestaient marquant ainsi des différences de nature qui devraient être expliquées par la suite.

Le mode opératoire est le suivant : 1 g d'argile est placé dans une capsule de porcelaine. Après addition d'eau oxygénée à 3 %, on évapore à sec au bain-marie, de manière à détruire les matières organiques. (Ne jamais dépasser 100° C.) On agite ensuite le résidu sec dans un tube à essais avec 5 cm³ d'une solution saturée à froid de benzidine et laisse reposer quelques heures.

Désignation de l'échantillon.	Coloration observée.
262	Vert pâle.
242	Bleu indigo.
241	Verte tirant sur le bleu.
240	Faible coloration bleutée.
236 à 233	Bleu pâle.
232 à 230	Bleu pâle.
233 à 207	Bleu foncé (violette même par endroits).
217	Bleu pâle.
153	Bleu pâle.
151 bis	Bleu pâle.
151	Vert très net.
122 (partie supérieure de la couche).	Bleu pâle.
122 (partie inférieure).	
108	Vert très net.
102	Pas de coloration.
101	Vert foncé.

Tous les échantillons donnent une coloration même 240 ce qui permet d'y déceler la présence d'un peu de marne enrobée dans beaucoup de gypse, un échantillon de gypse pur tel que 240 ne donnant aucune réaction.

On peut expliquer la plus ou moins grande intensité de la coloration par la teneur plus ou moins forte en calcaire, quoique la coloration donnée par 242 tirant sur le violet et se rapprochant de celle fournie par une montmorillonite pure soit fort éloignée du bleu plus pâle donnée par les autres essais et ne semble pas devoir être imputée à une différence de concentration. Le fait remarquable consiste en la couleur verte très accusée prise par les échantillons 101, 108 et 151, se différenciant encore ainsi de tous les autres, plus ou moins teintés de bleu. Notons que toutes les marnes grises, bleues ou vertes au naturel donnent une coloration bleue et que presque toutes les beiges donnent une coloration verte.

C. MÉTHODES PHYSIQUES.

1. Analyse thermique différentielle.

Description de l'appareillage. — La substance est tassée dans un creuset de platine muni d'un couvercle qui évite les projections éventuelles lors du chauffage des argiles très hydratées; une des branches d'un couple différentiel Pt-Ir plonge, protégée par une gaine de silice, au milieu de la masse tandis que l'autre branche se trouve dans un creuset de platine garni d'alumine calcinée servant de substance de référence;

un couple thermoélectrique est situé dans un troisième creuset garni également d'alumine, tandis qu'un quatrième placé côte à côte, plein également, remplit l'espace laissé libre et régularise la température; les quatre creusets maintenus les uns contre les autres sont contenus dans un autre plus grand en platine également, isolé par un manchon d'alumine d'une nacelle en porcelaine placée au milieu d'un four électrique. L'enregistrement des températures et différences de températures se fait directement sur la plaque, sans aucun système d'entraînement grâce au dispositif de le CHATELIER et SALADIN. Le four électrique, parcouru par un courant de 10 ampères, permet d'atteindre 1.000° C en 1 heure, la montée de la température ne suivant pas une loi linéaire comme on le voit sur les courbes reproduites.

Les conditions expérimentales étaient naturellement les mêmes pour tous les échantillons et nous avons constaté que les courbes successives du même échantillon étaient en tous points identiques et que les maxima et les minima présentés par les mêmes crochets se reproduisaient exactement à la même température; ceci permet une caractérisation plus précise de certains d'entre eux dont il est difficile de définir autrement le début et la fin qui s'étalent sur plusieurs centaines de degrés.

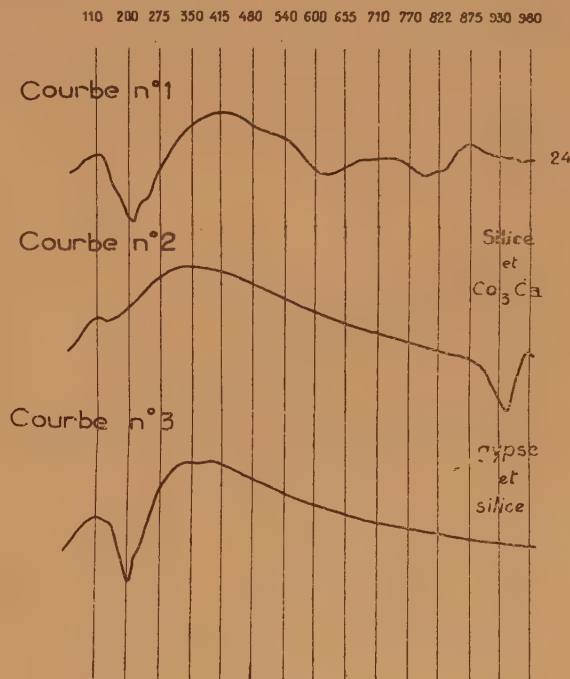


Fig. 1 (1).

Premiers essais. — Comme on le voit sur la figure, l'interprétation des courbes effectuées sur un échantillon brut tel que 242 (courbe n° 1) n'est pas aisée et il est difficile d'en tirer des conclusions; en effet

(1) Courbe n° 1. Au lieu de : 24, lire : 242.

les phénomènes de déshydratation ou autres des argiles interfèrent avec d'autres très marqués, tels que déshydratation du gypse, décarbonatation du carbonate de calcium et de la dolomie, action de la silice sur le carbonate de calcium (courbe n° 2). Il faut se débarrasser à tout prix du gypse; comme le montre la courbe n° 3, il donne entre 110 et 350° C un crochet endothermique très important qui masquera les premiers crochets de déshydratation de certaines argiles dont la présence serait possible. (Remarquer le petit dédoublement du premier crochet dû vraisemblablement à la formation transitoire de semi-hydrate; en faisant la courbe d'un mélange du même produit et de silice on n'observe pas d'anomalies dues à la présence de cette dernière.)

Ces constatations ainsi que celles faites lors de l'analyse chimique et de la réaction à la benzidine nous conduisirent à préparer des échantillons d'argiles pures dont il serait facile d'étudier les propriétés sans crainte d'être troublés par des anomalies apportées par des minéraux parasites.

Préparation d'échantillons d'argiles pures. — Il était simple de se débarrasser du carbonate de calcium; 100 grammes de l'échantillon brut broyé sont placés dans une conserve de 10 litres; on ajoute de l'acide chlorhydrique à 1 % jusqu'à ce qu'il n'y ait plus effervescence, la liqueur étant éliminée par siphonnage après décantation. Puis l'acide est remplacé par de l'eau et la suspension est lavée plusieurs fois jusqu'à totale élimination du chlorure de calcium. Dès le premier lavage, on ne conserve que les portions les plus fines se maintenant en suspension quelques minutes et rejette les autres contenant la majeure partie du gypse et du quartz.

Il n'en est pas de même du gypse; sa solubilité étant assez faible, il fallait utiliser de grandes quantités d'eau pour arriver à l'éliminer péniblement; nous opérons ainsi au début, maintenant l'agitation de la suspension eau-argile pendant 12 heures, puis laissant reposer quelques heures et éliminant le liquide clair sur-nageant. Même en n'opérant que sur les portions se déposant au bout d'un certain temps plus pauvres en gypse dont les grains sont assez lourds que celles à sédimentation rapide, il était nécessaires de renouveler ce cycle de nombreuses fois, les opérations devenant de plus en plus longues au fur et à mesure que le gypse s'éliminait et que les suspensions devenant plus stables nécessitaient un plus long temps de décantation. L'emploi prolongé d'acide chlorhydrique à 1 % dans lequel le gypse est plus soluble n'était pas recommandable, une solubilisation partielle du fer pouvant avoir lieu par contact prolongé. Il nous a paru plus simple, au bout de quelque temps, d'utiliser la réaction de double conversion du gypse au contact de solution concentrée de carbonate d'ammonium; cette réaction

est d'autant plus rapide que la finesse de grain du gypse est plus grande, la concentration du carbonate plus forte et l'agitation plus énergique (6).

En opérant sur 100 g de matière passés au tamis 300, décarbonatés et mis en suspension dans 10 litres de carbonate de NH_4 à 10 % et maintenant l'agitation 5 heures, on aboutit à une élimination presque totale de l'ion SO_4^{--} comme nous l'avons constaté par analyse chimique; elle est pratiquement totale si l'on renouvelle cette opération. Un lavage à l'acide chlorhydrique à 1 % élimine le carbonate qui aurait pu se fixer sur l'argile puis l'on multiplie les lavages à l'eau jusqu'à obtenir une suspension à peu près stable. La moitié supérieure environ de la conserve est essorée sur Büchner tandis que le restant contenant la plus grosse proportion de quartz est rejetée; l'addition d'un peu de solution de nitrate d'ammonium est parfois nécessaire dans le cas de suspensions trop stables. Il n'y a plus ensuite qu'à essorer encore une fois sur Büchner, laisser sécher à l'air, briser le gâteau, parfois très dur qui se forme par dessiccation au mortier et mettre en tube après broyage.

Nous avons préparé de la sorte la plupart des argiles correspondant aux marnes ramassées et avons soumis immédiatement ces échantillons à l'analyse thermique différentielle.

Résultats.

Tous les échantillons ramassés et traités ont été soumis à l'analyse thermique, après séchage à l'air libre; des caractères communs permettent de les classer en cinq groupes dont trois groupes principaux représentés par les échantillons :

- a. 242;
- b. 108;
- c. 151 qui donnent les courbes les plus typiques. (Planche I.)

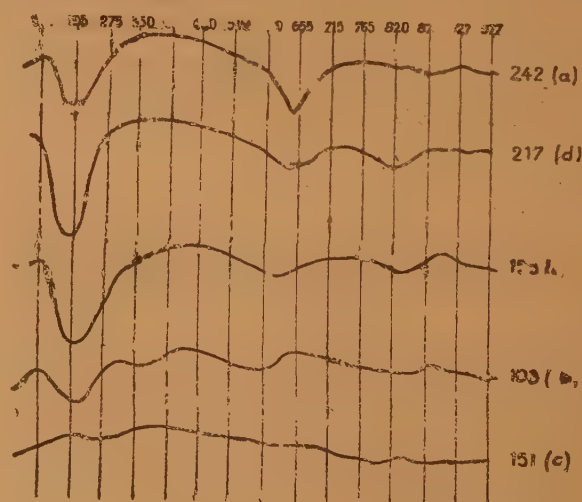


Planche I

a. 242 est caractérisé par : deux grands crochets endothermiques, le premier situé entre 115 et 415° C, passant par un minimum à 195° C, le second vers 650° C; un très faible endothermique à 820° C, et un autre plus accentué à 880° C; un crochet exothermique à 930° C.

Les grands crochets ne peuvent être attribués qu'au départ d'eau se manifestant en deux étapes; pour voir si le premier crochet n'était pas dû à une très forte proportion d'eau d'humidité, nous avons laissé exposé à l'air libre un échantillon très finement pulvérisé et disposé en couche très mince; après six mois de séchage le produit donnait une courbe identique.

b. 108. Un grand crochet endothermique à 195° C, correspondant à un départ d'eau hygroscopique suivi d'un second à 320° C; un autre crochet endothermique important de 470 à 700° C passant par un minimum vers 600° C; faible crochet endothermique vers 875° C suivi d'un faible exothermique à 880° C.

On ne peut confondre le grand crochet central assez aplati avec celui donné par a, plus accentué et s'accroissant vers 600° C alors qu'à cette température il passe par un minimum peu marqué.

Cette courbe a l'allure de celles publiées dans la littérature se rapportant aux argiles de la famille palygorskite-attapulgit. Elle est identique en tous points à celle de l'attapulgit typique d'Attapulgis, publiée par S. HÉNIN et J. DUPUIS (7).

c. 151. Celle-ci présente des accidents beaucoup moins nets; ayant constaté la présence d'un fort crochet endothermique dû à un départ d'eau hygroscopique, on peut observer plus facilement les autres crochets moins marqués en faisant l'analyse thermique du même produit séché à l'étuve à 105° C: départ d'eau entre 192 et 350° C, faible endothermique entre 550 et 600° C, crochet endothermique plus marqué de 655 à 810° C avec maximum à 790° C, léger crochet exothermique à 822° C.

L'allure rappelle de loin celle d'une sépiolite.

A ces deux groupes viennent s'en adjoindre deux autres :

d. 223 à 207,
217.

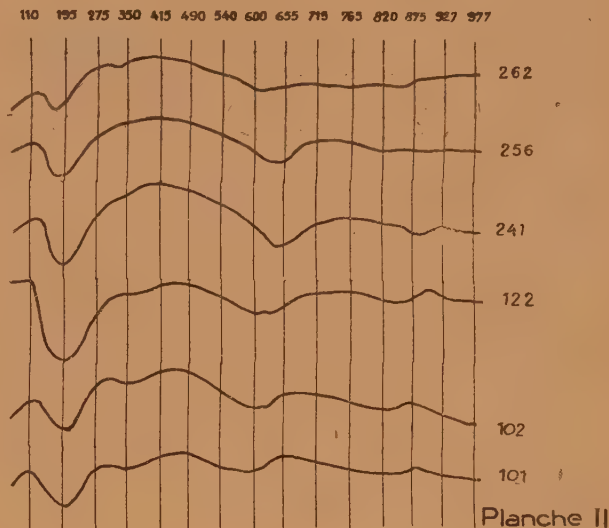
Courbe analogue à celle de a, quoique le grand crochet endothermique à 650° C soit beaucoup plus arrondi; mais, disparition totale du faible crochet endothermique à 880° C et surtout renforcement considérable du tout petit crochet endothermique à 820° C qui est remplacé par un autre très marqué débutant vers 765° C (ce crochet endothermique ne peut être attribué à la présence de matières organiques qui dégageraient de la chaleur en brûlant). Faible crochet endothermique à 920° C.

(M. RIVIÈRE (13) a obtenu une courbe analogue pour un échantillon tiré des marnes bleues de Cormeilles.)

e. 236 à 233, 153, 151 bis (partie inférieure),

232 à 230 présentent à la fois les caractéristiques des groupes b et d; un changement de pente très net à 300° C traduit un second départ d'eau analogue à celui de b; la plupart des marnes de Cormeilles donnent des courbes de ce genre.

Fort crochet exothermique entre 875 et 927° C à maximum nettement décalé vers les hautes températures par rapport à celui de 108.



Nous publions maintenant sur la planche II l'ensemble de toutes les courbes : à part quelques échantillons qui ont des courbes bien définies tels 101 et 102 (attapulgites), tous appartiennent au groupe c avec parfois des prédominances plus marquées pour le type attapulgit comme 262 que pour le type bravaisite (256 par exemple). Nous pensons qu'ils sont des types intermédiaires mal définis entre les deux extrêmes, bravaisite et attapulgit.

On retrouve un caractère commun spécial aux quatre échantillons 256, 151 bis (partie supérieure), 122 bis et 102, tous de coloration bleue et situés pour les trois derniers au-dessus de couches blanches qui donnent à l'analyse thermique la même courbe; c'est un petit crochet supplémentaire qui vient se superposer au grand crochet endothermique vers 640° C. Comme nous le verrons par la suite, 102 a la même composition chimique que 101 mais contient en plus de la pyrite, il n'y a nul doute que c'est la combustion de cette pyrite qui provoque cette particularité. Il faut attribuer aussi à cette même pyrite la coloration vert sombre très marquée de 262.

M^{lle} CAILLÈRE et M. HENIN (8) s'étant demandé si l'analyse thermique différentielle pouvait être appliquée à la détermination de la nature des argiles des sols qui subissent lors de leur extraction des traitements capables de les altérer et de modifier leurs propriétés chimiques, montrèrent en étudiant les courbes d'échantillons types auxquels ils firent subir des traitements chimiques variés que ceux-ci peuvent modifier certains crochets et même en faire apparaître de nouveaux.

Il était légitime de se demander si le traitement à $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ à 5 % n'apportait pas de perturbations capables de fausser les déterminations.

Pour répondre à cette objection, nous avons préparé l'échantillon 242 très pur en épuisant par l'eau distillée l'échantillon décarbonaté jusqu'à totale disparition du gypse; c'est ce même échantillon qui nous avait donné la courbe *a* planche I (courbe 1).

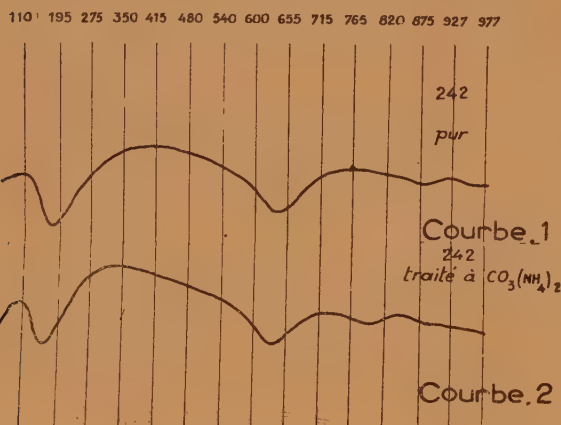


Fig. 2.

Après agitation en présence de carbonate de NH_4 à 5 %, filtration et traitement à HCl dilué, on obtient la même courbe mais le crochet endothermique vers 820° C est nettement renforcé (courbe 2); de plus, un changement de pente se manifeste entre 415° et 480° C et un crochet exothermique apparaît entre 820° et 875° C.

On aurait pu penser alors que le crochet du groupe *d* n'était, lui aussi, que le résultat de ce traitement mais un échantillon de 153 pur, préparé par épuisement à l'eau distillée, donna la même courbe avec le même crochet aussi marqué à 820° C que celui de l'échantillon traité.

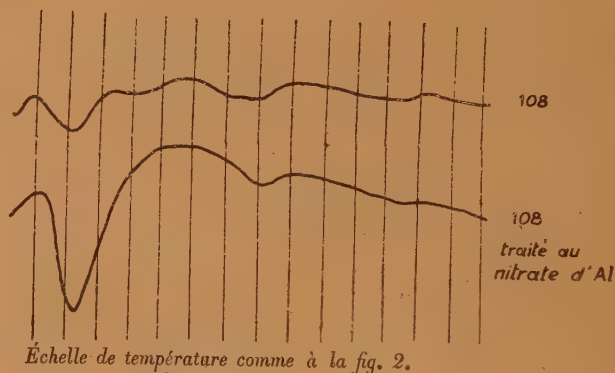
Par comparaison analogue de courbes, nous constatâmes que le traitement à $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ n'avait également aucune influence sur le comportement thermique de 108 et 151.

Analyse des échantillons artificiellement traités. — Certains réactifs chimiques modifient les propriétés des argiles ce qui se traduit sur les courbes d'analy-

ses thermiques par des anomalies; quoiqu'on ne puisse attribuer à un résultat négatif une valeur significative, l'intensité de l'effet produit dépendant de l'état du minéral au moment où on le soumet à l'action des agents chimiques, cette manière de procéder permet de lever des hésitations en cas de résultat positif.

C'est dans ce but que nous avons traité quelques échantillons au nitrate d'aluminium à 10 % à froid ou au carbonate d'ammonium à 5 %; il suffisait de maintenir l'argile quelques jours en suspension dans le réactif, de filtrer et de laver à l'eau (pas de traitement à HCl dilué ensuite). Les mêmes phénomènes déjà manifestés ont été retrouvés pour le carbonate d'ammonium.

Le nitrate d'aluminium n'a pas d'influence sur 242, même après un temps de contact de trois mois, et l'on ne remarque pas le dédoublement du crochet à 550° C observé sur une bravaisite par M^{lle} CAILLÈRE et M. HENIN (8).



Échelle de température comme à la fig. 2.

Planche III

Par contre, il fait disparaître presque entièrement le crochet à 320° C de 108 comme cela a été constaté pour différentes attapulgités, accentue le crochet 470-700° C et reste sans action sur le petit crochet exothermique à haute température (planche III).

Son action est très nette sur 153; il affaiblit le changement de courbure dû au crochet à 320° C, ce qui semble bien prouver que cet échantillon possède bien un caractère l'apparentant aux palygorskites et fait également totalement disparaître le crochet exothermique entre 875° et 927° C.

Le carbonate d'ammonium renforce encore le crochet endothermique à 820° C de 153; il a la même action sur le crochet 470-700° C de 108 que le nitrate d'aluminium mais par contre n'a aucune influence sur le crochet à 320° C.

Le traitement de 151 par quatre ébullitions successives à l'acide sulfurique $\frac{N}{4}$ détruit les inflexions à l'exception du crochet exothermique qui est très

nettement renforcé; le même fait ayant été observé sur des sépiolites, nous pensons qu'il y a de bonnes chances pour que cet échantillon appartienne à cette catégorie.

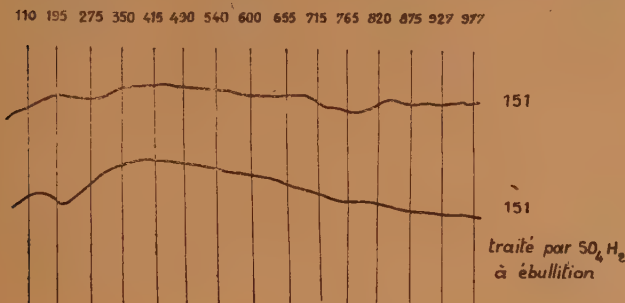


Fig. 3.

Conclusion.

Les courbes étudiées sont des courbes de minéraux s'apparentant très nettement aux bravaisites et palygorskites et à des minéraux qui semblent intermédiaires entre ces deux types. Remarquons que ceci semble être confirmé par la simple remarque que les échantillons intermédiaires examinés à vue sont de couleur gris verdâtre toujours incertaine alors que les extrêmes bien caractérisés sont franchement verts (bravaisite) ou franchement beiges (attapulgites). Nous pensons que l'échantillon 151 est constitué par de la sépiolite.

Nous n'avons pu obtenir des courbes analogues à celles des produits intermédiaires en mélangeant en différentes proportions à sec ou par voie humide par précipitation simultanée de suspensions colloïdales, les échantillons 242 et 108.

Des phénomènes très nets constatés sur certains échantillons peuvent être artificiellement renforcés, par un traitement au carbonate d'ammoniaque, sur d'autres, qui présentaient ces mêmes phénomènes à un moindre degré. Ceci peut laisser supposer que les conditions de pH qui ont présidé à la formation de ces marnes étaient différentes et ont conduit à plusieurs formes dérivant d'un même type.

2. Analyse Thermogravimétrique.

L'étude de la perte de poids d'un corps en fonction de la température donne de précieux renseignements; elle permet de déceler quantité de réactions d'oxydation, déshydratation, décarbonatation... Aussi, a-t-elle déjà été largement utilisée en minéralogie et s'applique-t-elle en particulier parfaitement bien au cas des argiles, minéraux constitués d'eau qui se déshydratent en donnant des pertes de poids appréciables. Ces courbes obtenues avec divers appareils dont le plus classique est la balance-laboratoire à enregistrement continu de M. GUICHARD fournissent des données très intéressantes

sur le mécanisme de déshydratation de ces corps et permettent par suite de caractériser ces derniers; elles complètent les connaissances acquises par l'examen des courbes d'analyse thermique différentielle puisque l'on peut savoir en procédant par comparaison si certains crochets correspondent à des réactions ou à des phénomènes s'accompagnant d'une perte de poids ou non; enfin, elles permettent les mesures quantitatives d'une manière rigoureuse.

Appareillage. La thermobalance de M. CHEVENARD entièrement automatique est l'instrument idéal pour ce genre de recherches; on sait qu'elle est constituée principalement d'un fléau mobile autour d'un axe muni d'un miroir sur lequel un pinceau lumineux vient se réfléchir et se projette ensuite sur un cylindre garni de papier photographique mobile autour de son axe d'un mouvement continu; ce fléau est en relations par l'intermédiaire de fils de tungstène avec une tige en silice qui supporte la nacelle de platine contenant la substance étudiée. Cette nacelle de platine est plongée dans un four électrique à cycle imposé et ses variations de poids sont reproduites immédiatement sur le papier. Le déroulement de ce papier fournit ensuite une courbe traduisant fidèlement les pertes de poids en fonction du temps c'est-à-dire de la température; si l'on a pris soin de déterminer quelle était la variation d'ordonnées pour une surcharge déterminée et de peser la substance que l'on introduit dans la nacelle, on peut en tirer des résultats quantitatifs précis par simple mesure de l'amplitude des crochets au double décimètre qui précisent encore mieux la nature des phénomènes enregistrés.

Étude des échantillons. Tous les échantillons d'un poids de 0,5 g à 1 g suivant l'importance de leur perte au feu sont portés de la température ordinaire à 1.000° C en l'espace de trois heures; les résultats ne sont donc valables que pour ces conditions opératoires; remarquons toutefois qu'avec cette augmentation relativement lente de la température, nous nous rapprochons assez des conditions naturelles et que les équilibres peuvent ainsi facilement s'établir pour des substances employées en faible quantité dont la surface d'échange avec l'air libre est assez grande, beaucoup mieux que dans le cas de l'analyse thermique différentielle à laquelle on peut reprocher une vitesse de chauffe très rapide, nécessaire à l'obtention de crochets marqués et l'emploi d'un creuset étroit dans lequel la substance est tassée ce qui ne facilite pas le départ de la vapeur d'eau dégagée. Les résultats ne seraient donc probablement que très peu modifiés pour des allures de chauffe différentes.

Résultats.

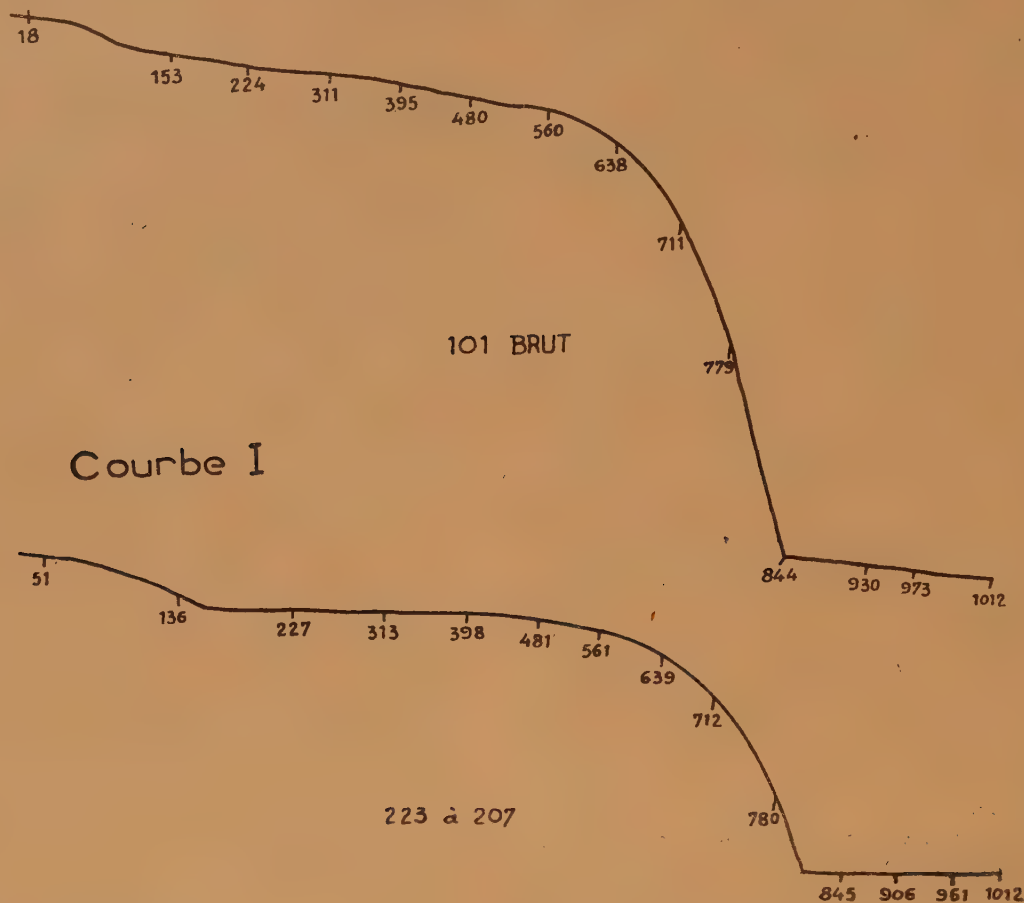
a. Échantillons bruts.

L'échantillon 223 à 207 accuse un départ d'eau à

partir de 51° C troublé à 100° C par la déshydratation du gypse; à 140° C ce départ se ralentit et se poursuit tout doucement jusqu'à 480° C, température à laquelle il s'accélère brusquement; un léger changement de pente entre 560 et 640° C nous fait supposer qu'à cette perte due au départ d'eau vient se superposer celle due à la décarbonatation de CO_3Ca ; à

800° C, tout est fini et le spot décrit une droite (courbe I).

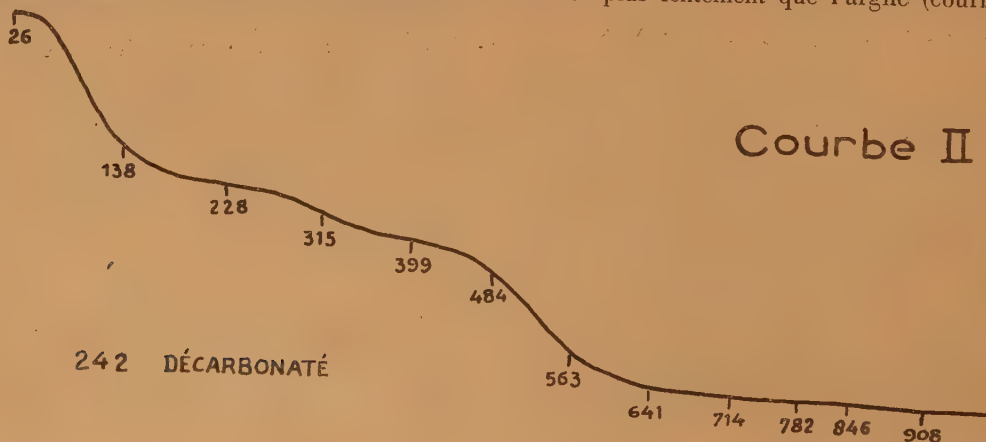
Les phénomènes de déshydratation sont également masqués pour 101 brut par la décarbonatation de la dolomie, qui n'est terminée qu'à 844° C ce qui permet de la différencier immédiatement du carbonate de calcium, complètement dissocié 40° C plus bas.



b. Échantillon décarbonaté.

242 (échantillon particulier provenant d'une partie du gros banc de glaise verte riche en filets blancs de

gypse) a été simplement traité à l'acide chlorhydrique. On voit très bien le crochet entre 228° et 318° dû au gypse qui dans les conditions opératoires doit se déshydrater plus lentement que l'argile (courbe II).



c. Échantillons d'argiles pures (courbes III).

On retrouve encore trois grands groupes comme pour l'analyse thermique :

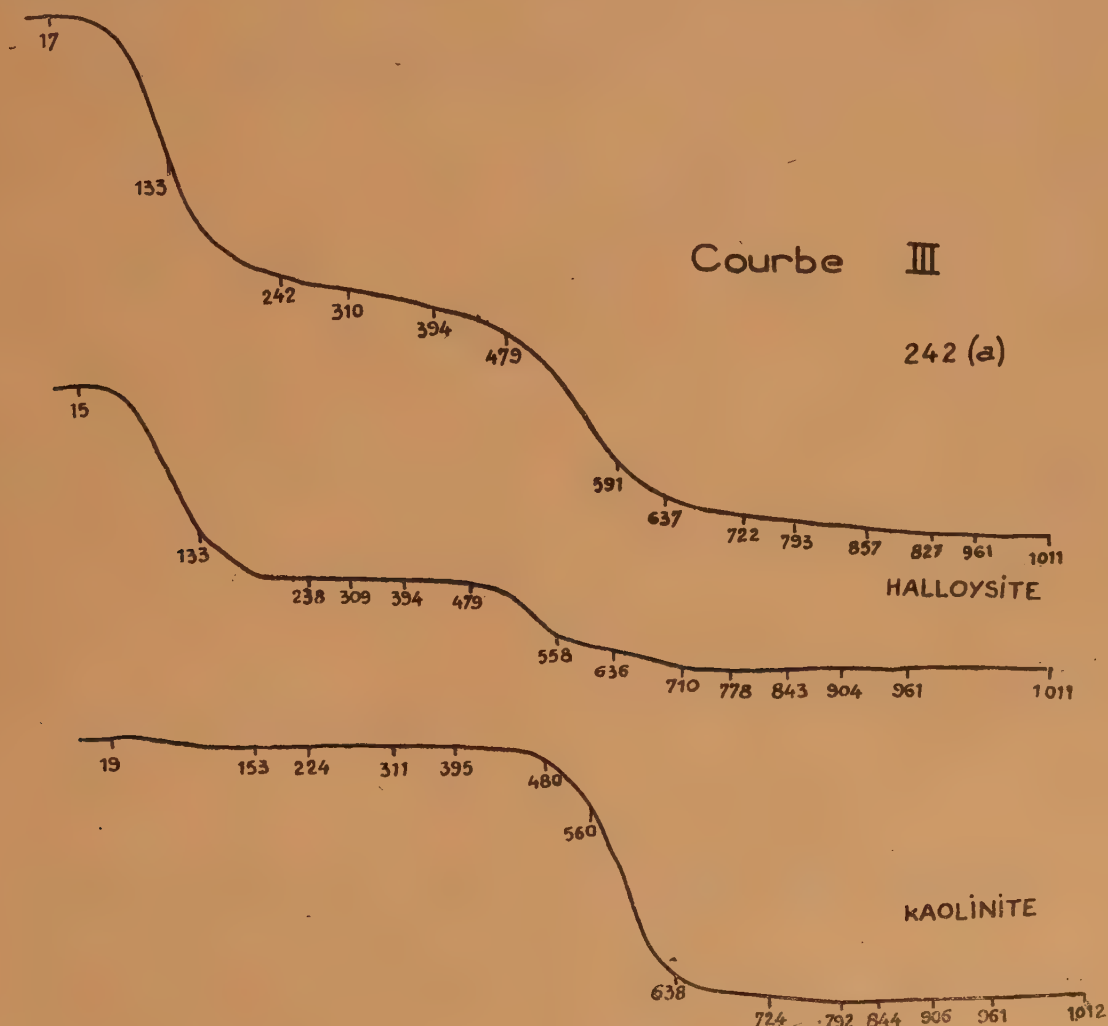
α. 242 décarbonaté, a été lavé à l'eau pure jusqu'à disparition totale du gypse. Cet échantillon qui ne contenait pas de quartz (vérification par analyse) est resté exposé à l'air libre pendant six mois; ignorant la nature de l'échantillon, nous ne voulions pas de séchage à l'étuve qui aurait provoqué la transformation en méta-halloysite dans le cas de l'hallowysite ni d'une exposition trop brève à l'air qui laisserait trop d'eau d'humidité. Le départ de l'eau se fait en deux temps, d'environ 50° C jusqu'à 350° C environ d'abord, puis il n'est pas complètement terminé qu'un point d'inflexion en annonce un second qui s'étale de cette température jusqu'à 900° C environ.

Cette déshydratation rappelant assez celle de l'hallowysite, nous avons chauffé dans les mêmes conditions un échantillon d'hallowysite de Temniac de composition suivante :

	H ₂ O ⁻ 9,8
	H ₂ O ⁺ 11,3.
	SiO ₂ 41,7.
Soit Al ₂ O ₃ , 2,01SiO ₂ , 1,82 H ₂ O + 1,58 H ₂ O	Al ₂ O ₃ 35,1
donc partiellement transformé en méta-	Fe ₂ O ₃ 0,7
hallowysite.	CaO 1,4.

Nous publions également la courbe fournie par une kaolinite provenant de Bunney-Saint-Austell (Cornouaille) de composition :

H ₂ O ⁻ 0,77
H ₂ O ⁺ 11,66.
SiO ₂ 44,81.
Al ₂ O ₃ 40,29.
Fe ₂ O ₃ 1,12.
TiO ₂ 0,37.



L'allure générale de la courbe est la même que celle de 242, quoique perturbée par des crochets importants dont nous ignorons la cause; pourtant la déshydratation est complètement terminée à 800° C.

Le crochet de la kaolinite se superpose exactement au deuxième de 242.

En mesurant l'amplitude des crochets, on constate que l'échantillon perd 10,8 % d'eau dont :

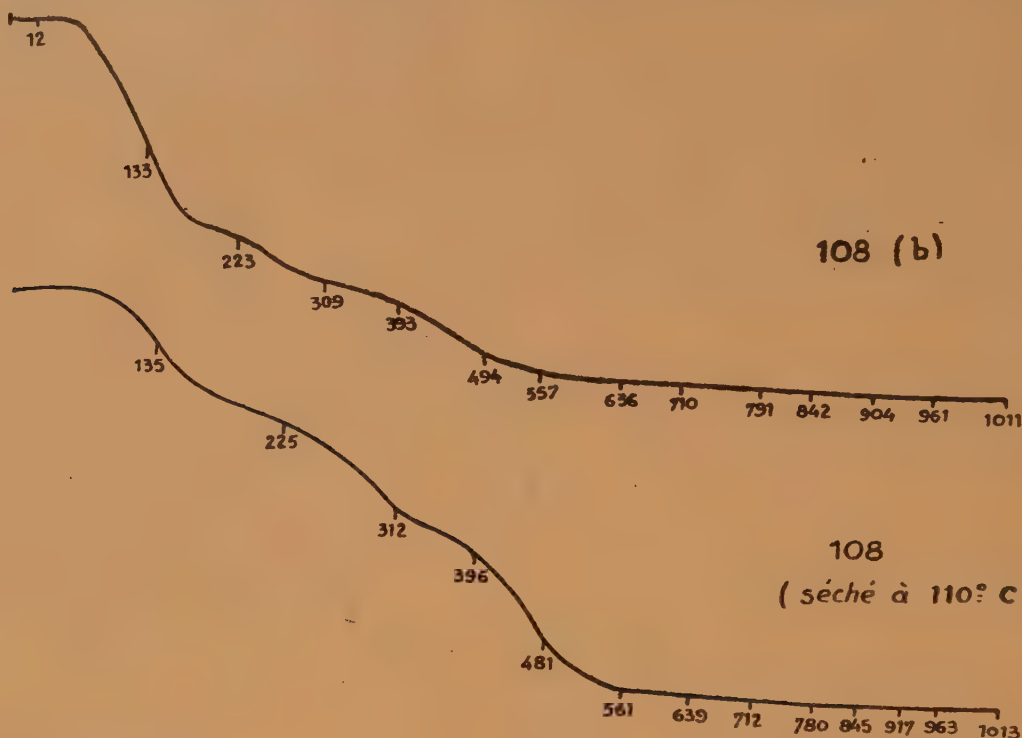
5,8 % entre 15 et 350° C

et 5,0 % entre 350 et 1.000° C.

Le premier est plus grand que le second et ceci peut être dû à la combustion des matières organiques ou au départ d'eau d'humidité persistante et l'on peut sup-

poser que complètement sec et pur, il aurait perdu 50 % de son eau durant la première étape et 50 % pendant la seconde.

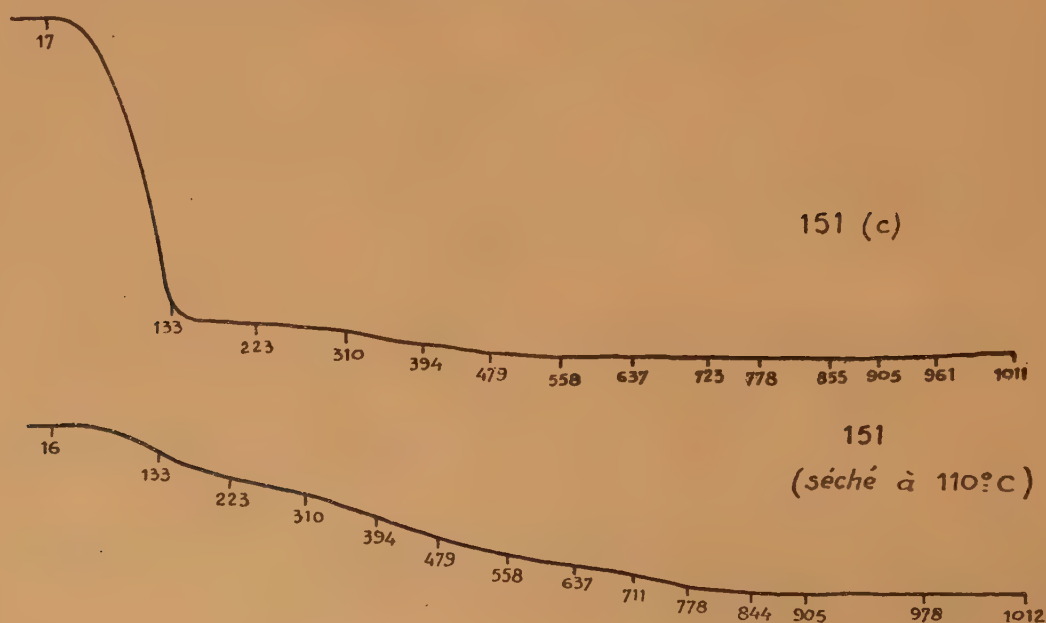
En traitant cet échantillon au carbonate d'ammonium à 5 % on ne voit pas l'apparition de crochet supplémentaire alors qu'un nouveau crochet s'était manifesté à l'analyse différentielle.



β. Échantillons 108 et 101.

Départ rapide entre 12° et 200°, modifié à cette température par un second départ qui est presque com-

plètement terminé à 310° C; puis dernier départ, commençant vers 400° C comme pour 217 mais terminé beaucoup plus tôt, à 800° C.



Les phénomènes observés sont beaucoup plus nets si l'on opère sur l'échantillon séché à 110° C pendant trois semaines. Ils sont en parfait accord avec ceux trouvés par M. LONGCHAMBON, qui publie une courbe de déshydratation analogue à la nôtre pour un échantillon de palygorskite typique de Simféropol (9).

D'après le calcul, on trouve que pour ce dernier échantillon qui perd 13.63 % d'eau :

23 % d'eau environ partent entre la température ordinaire et 180° C ;

30 % entre 180° et 370° C ;

47 % entre 310° et 800° C.

γ. Échantillon 151.

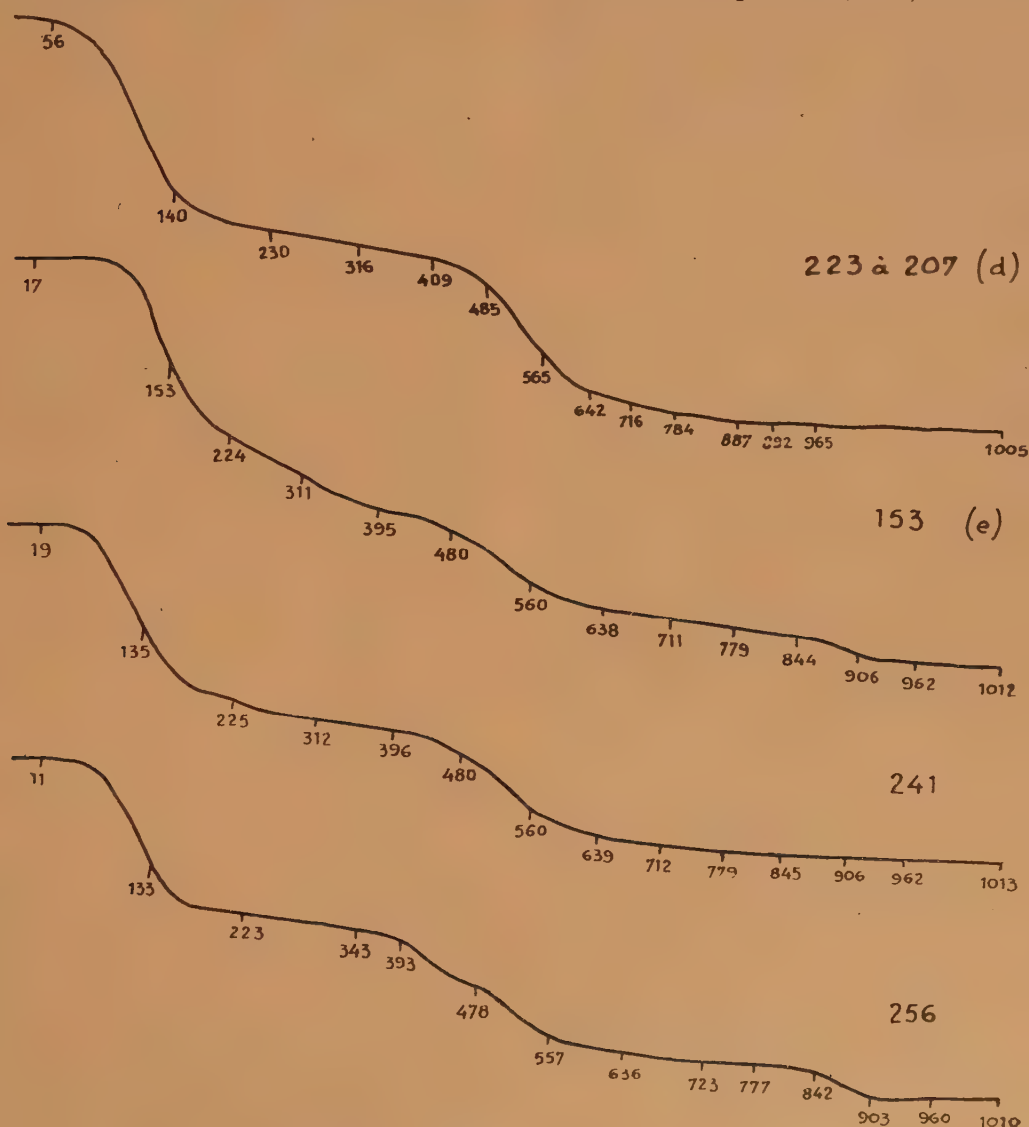
Déshydratation en quatre étapes : très brusque entre 17° et 200° C correspondant au départ d'eau de caractère zéolithique ; plus lente de 200° à 600° C avec un

changement de pente peu marqué vers 450° C ; de 720° à 800° C avec départ brusque vers 750° C. Quoique peu marqués les crochets sont nets et permettent d'identifier cette courbe avec celle de la sépiolite d'Ampan-drandava, publiée par M. LONGCHAMBON (10) qui montra que le passage de la sépiolite I à la sépiolite II entre 450° et 500° C par perte de molécules d'eau structurale se traduit par un changement de pente et que le départ d'eau brutal vers 750° C s'accompagne de la destruction brusque du réseau du minéral.

A ces trois groupes, on peut adjoindre :

δ. 223 à 207 et 217, courbe (d) [lire sur la fig. 223 à 207 et 217 au lieu de 223 à 207].

La déshydratation en trois étapes est la même que pour b, mais, dernier départ supplémentaire entre 850 et 920° C, correspondant à 10 % des 50 % de l'eau



totale qui s'échappent entre 320° et 1.000° C. Ce crochet correspond certainement au crochet endothermique à 820° C manifesté à l'analyse thermique différentielle.

(On ne voit pas ce dernier crochet courbe I, p. 16; la déshydratation, peut-être accélérée par la chaux formée, se termine à 800° C).

Il est remarquable de voir par ce moyen le crochet analogue à celui de *b* vers 200° C, alors qu'on ne le voit pas sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

e. Le reste des échantillons.

153 présente les crochets de *a* et *b* et, en plus, le crochet entre 850° et 920° C du groupe *d*.

241 a surtout le caractère du groupe *a*, mais encore crochet très net à 220° C.

256 tient à la fois de *a* et *d* (sans avoir le crochet à 220° C) mais présent, en plus, un crochet supplémentaire brusque à 400° C, probablement dû à la combustion de la pyrite qu'il renferme en grande quantité; ce crochet s'était produit 150° C plus haut à l'analyse thermique différentielle, mais ceci n'a rien d'étonnant car, dans ce cas, la substance enfermée dans le creuset est très mal soumise à l'action de l'air.

Conclusion.

Les analyses thermogravimétriques reproduisent tous les phénomènes essentiels déjà observés à l'analyse thermique différentielle et confirment la présence de bravaisite, dont le mode de déshydratation rappelle celui de l'hallloysite, d'attapulgitite très pure, de sépiolite dans les marnes de Cormeilles et d'autres échantillons qui semblent être des formes intermédiaires des deux types. On observe un décalage d'une centaine de degrés, la fin d'une pente et le commencement d'un palier à la thermobalance correspondant à l'apparition d'un maximum ou d'un minimum décalé de 100 degrés plus haut pour l'analyse différentielle. Ce fait a déjà été observé par M. ORCEL (11). On ne retrouve pas certains phénomènes accessoires, ce qui peut être imputé au mode de chauffage différent.

3. Spectres de rayons X.

Ils sont obtenus par la méthode de DEBY-SCHERRER et effectués sur l'échantillon brut décarbonaté, lavé à l'eau très longtemps, séché et pulvérisé.

Un simple coup d'œil permet de constater une grande ressemblance entre les spectres des quatre échantillons les plus caractéristiques de Cormeilles étudiés; quelques différences pourtant apparaissent par examen plus approfondi.

Les calculs ont été faits d'après la formule de

BRAGG, le diamètre de la chambre étant de 76 mm et la longueur d'onde du rayonnement employé :

$$\lambda = 1,5374 \text{ \AA.}$$

K α Cu.

La mesure des diamètres des cercles de diffraction a été effectuée au moyen d'une règle transparente divisée.

Les équidistances *d*, *p*, *q*, *r*, sont données en unités Ångström et les intensités exprimées suivant une échelle conventionnelle :

	tF très fort.			
	F forte.			
	f faible.			
242	151	113	242	151
tF 10,16	tF 11,5		F { 1,52	F 1,52
F { 4,42	{ 4,42	f 10,16	f { 1,50	f 1,50
F { 4,27	{ 4,22	f 4,42	f 1,37	F 1,30
	f 3,73		f 1,19	
f 3,36	quartz 3,36		f 1,18	
	f 3,18			
tF 2,57	tF 2,57	f 2,57		
f { 2,44				
f { 2,37	f 2,42	f 2,44		
	F 2,24			
f 2,09	f 2,09	f 1,50		
	f 2,03			
f 1,96				
f 1,80				
f 1,64				

Nous disposons à part le tableau des équidistances obtenues pour 108 de manière à pouvoir placer en regard ceux obtenus par J. DE LAPPARENT pour l'attapulgitite d'Attapulgis (12) et constater l'identité entre les deux.

108.	Attapulgis.
tF 10,16	10,20
f 6,50	6,40
f 5,33	5,30
F { 4,42	
F { 4,27	4,30
f 3,67	
3,36 → quartz	3,60
F { 3,27	
f { 3,14	3,25
F 2,57	2,55
f { 2,24	
f { 2,14	2,15
f 1,82	1,80
	1,67
f 1,51	1,49
	1,37
f 1,30	1,29
	1,25

On remarquera immédiatement dans le spectre de 151 les deux raies très fortes 11,5 et 2,57 indiquées par G. MICEON pour la sépiolite d'Ampanrandava (Madagascar) (12) ce qui ne laisse plus subsister de

doute sur la nature minéralogique de cet échantillon.

153 mal cristallisé, ce qui n'a rien d'étonnant étant donné la viscosité très forte qu'il manifeste en suspension, donne les raies communes à 242 et 108.

M. RIVIÈRE (13) avait classé des phyllites mal connues en plusieurs catégories en se tablant sur des différences peu importantes, mais nettes, présentées par elles dans des diagrammes de rayons X; parmi celles-ci figuraient, dans le groupe B, les marnes bleues et blanches supra-gypseuses de Cormeilles et, dans le groupe C, les marnes vertes supra-gypseuses et les marnes blanches intra-gypseuses. Il avait remarqué que les spectres de ce dernier groupe présentaient des caractères communs avec ceux que donne la famille des palygorskites. Nous retrouvons, à peu de choses près, les mêmes valeurs et confirmons cette dernière remarque par le fait que les spectres des bravaisites des marnes vertes ressemblent très fortement à ceux des échantillons situés plus bas qui se sont révélés encore par cette méthode être des attapulgités pures; les marnes intermédiaires présentent aussi les mêmes caractères communs qui se retrouvent également dans la sépiolite des marnes blanches, identifiable elle aussi par comparaison avec une sépiolite type.

4. Méthode Pectographique.

S. HENIN (7) (14) étendit à l'étude des argiles une nouvelle méthode d'étude des colloïdes nommée pectographie, par son inventeur P. BARY. Cette méthode consiste à dessécher une solution colloïdale à 1 ou 2 % à 50-60° C contenue dans un bêcher dans lequel est plongé une lame de verre, et à provoquer ainsi, sur la plaque, un dépôt caractérisant les divers colloïdes. Lors de la formation du gel pelliculaire superficiel, les micelles s'associent d'une manière spontanée et donnent des dépôts correspondant à la forme des particules de ces minéraux telle que le révèle le microscope électronique : plaquettes pour la kaolinite, l'illite et la montmorillonite; fibres pour l'attapulgit. Les dépôts très fins et réguliers donnés notamment par les argiles du type attapulgit correspondent bien à leurs faciès fibreux naturel, mais les auteurs enregistrèrent cependant un échec avec l'attapulgit typique d'Attapulgis (U.S.A.).

Nous avons tenté l'expérience sur les trois échantillons types : 242, 108 et 151. La suspension de l'argile, à une concentration d'environ 1 pour 1.000, stabilisée par un peu d'ammoniaque, est mise dans un petit bêcher dans lequel plonge obliquement une lame porte-objet de microscope. On évapore doucement à l'étuve à 60° C et observe le dépôt entre nicols croisés.

Les micelles de l'échantillon 108 semblent se déposer au hasard, mais nous ne tirons aucune conclusion étant donné les réserves formulées par les auteurs; il n'en est pas de même pour les échantillons 242 (bra-

vaisite), 217 et 153 qui présentent une suite de fines lignes parallèles d'autant plus facilement observables à l'œil nu qu'elles donnent lieu à des phénomènes d'interférences qui les rendent encore plus visibles; ceci semblerait impliquer une structure fibreuse pour ces échantillons.

D. ANALYSE CHIMIQUE DES ARGILES PURES.

N'ont été analysées que celles appartenant à des couches donnant des garanties d'homogénéité par leur simple aspect extérieur et caractérisées par une courbe d'analyse thermique différentielle bien nette.

Ce sont les échantillons :

262,
242,
241, 217, 151 bis, 153,
101, 108,
151.

préparés par décarbonatation et lavage prolongé à l'eau distillée et groupés suivant les ressemblances qu'ils ont déjà manifesté à l'analyse thermique.

Méthodes d'analyse. — Ce sont les mêmes que celles qui ont servi à l'analyse des échantillons bruts auxquelles il faut ajouter la recherche de la silice non combinée; l'alumine a été dosée d'une manière plus précise après séparation du fer et du titane par le cupferron, ce qui permet de faire une analyse complète sur une seule prise.

Dosage du quartz. — On pèse 2 g de matière bien séchée et pulvérisée, les introduit dans une capsule de platine assez grande, ajoute environ 5 cm³ d'eau puis 40 à 50 cm³ d'acide sulfurique concentré; on remue avec un fil de platine et chauffe au bain de sable six à huit heures; il ne faut, cependant, pas aller complètement à sec. Il est indispensable que cette évaporation soit lente, sinon la décomposition des silicates ne serait pas complète. Après refroidissement, on étend avec de l'eau distillée et filtre; on lave le filtre et son résidu une dizaine de fois à l'eau bouillante, puis à deux ou trois reprises à l'acide chlorhydrique à 5 %, et enfin encore à l'eau bouillante jusqu'à fin de réaction acide. Le filtre et le précipité sont introduits dans une capsule de platine, on ajoute environ 75 cm³ d'eau, 2 g de soude caustique pure et 12 à 12 g de carbonate de soude sec. On remue et place au bain-marie. On chauffe une heure en ayant soin de remplacer l'eau au fur et à mesure de son évaporation étend vers 100-160 cm³, filtre, lave à l'eau bouillante une dizaine de fois, trois fois à l'acide chlorhydrique à 5 %, enfin à fond à l'eau bouillante. On calcine et pèse. Le résidu pesé représente la silice libre. En soustrayant cette quantité de la silice totale, on obtient la silice combinée.

Dosage direct de l'alumine (11). — Le précipité à l'ammoniaque est redissous dans le bêcher ayant servi à la précipitation dans HCl à 5 %; on enlève le papier, le rince à fond et chauffe doucement pour avoir une dissolution totale.

Séparation du fer et de l'alumine. — On ajoute à la solution froide, goutte à goutte et en agitant, une solution de cupferron à 5 % jusqu'à l'apparition d'un trouble de nitrosophényldroxylamine qui se dissout ensuite. (Si l'on ne prend soin de conserver à la glace le cupferron très instable même en présence de carbonate d'ammonium, on risque la formation de troubles colloïdaux infiltrables.) On filtre et lave à l'eau froide, puis calcine en ayant bien soin de ne pas perdre du produit très léger, facilement entraînable par le courant de gaz chauds.

On titre le titane en reprenant le résidu par le bisulfate de potassium et en opérant ensuite par colorimétrie. Le fer est déterminé par différence.

Alumine. — On évapore à sec au bain-marie en capsule de platine la liqueur chlorhydrique, laisse refroidir le résidu et l'humecte d'eau additionnée de 4 à 5 cm³ de SO₄H₂ concentré, porte au bain-marie en couvrant d'un verre de montre. La masse devient noire. Quand tout dégagement gazeux a cessé, le petit excès d'eau est évaporé puis on chauffe la capsule sur une petite flamme de manière à chasser complètement SO₄H₂. Pour brûler complètement la matière charbonneuse qui reste dans le résidu des sulfates, on promène la flamme de Bunsen sous la capsule sans dépasser le rouge sombre et triture le résidu avec une spatule pour mettre en contact toutes ses parties avec le fond de la capsule. On obtient ainsi un résidu de sulfate d'alumine bien blanc. Il ne faut pas chauffer trop fort (par exemple atteindre le rouge vif) pour ne pas décomposer le sulfate d'alumine en alumine insoluble dans les acides. Le résidu des sulfates est repris, après refroidissement, par environ 100 cm³ d'eau additionnée de quelques cm³ d'NO₃H ou HCl. Il se dissout complètement au bout de 15 à 20 minutes environ à la température du bain-marie; il reste toujours un très faible résidu de silice floconneuse qui a échappé aux insolubilisations précédentes; on le filtre, le pèse et le dose par différence après évaporation avec FH + SO₄H₂ concentré. Si, à ce moment, il reste un fort résidu, on peut craindre qu'il ne soit constitué par de l'alumine provenant de la décomposition du sulfate d'alumine calciné à une température trop élevée. On le dissout alors dans un peu de CO₃Na₂, reprend la masse par un peu d'eau acidulée par HCl et, après filtration, la liqueur est jointe à la solution renfermant la majeure partie de l'alumine.

On précipite Al₂O₃ par NH₄OH comme précédemment. Calciner à fond avant de peser.

a. Désignation de l'échantillon.	242	241	217	153
H ₂ O ⁻	6,75	5,45	7,54	10,82
H ₂ O ⁺	6,44	5,08	8,05	9,20
SiO ₂	53,72	58,44	50,55	54,83
Al ₂ O ₃	17,84	20,11	20,71	13,60
Fe ₂ O ₃	6,40	3,85	2,85	4,18
TiO ₂	0,86	0,84	0,67	0,80
MgO	2,70	2,24	2,79	3,42
CaO	1,00	0,80	0,81	0,78
K ₂ O	3,71	2,30	4,07	2,12
Na ₂ O	1,01	0,69	1,72	0,45
Quartz	8,35	16,60	0,00	1,30
SiO ₂	4,33	3,53	4,14	6,70
Al ₂ O ₃				
Bases	1,26	0,77	0,92	1,35
Al ₂ O ₃				
H ₂ O				
Al ₂ O ₃	2,05	1,43	2,20	3,84

Dans le calcul du rapport $\frac{\text{Bases}}{\text{alumine}}$ nous avons tenu

compte de la chaux et compté le fer à l'état de protoxyde tel qu'il devait être primitivement dans l'argile et sans introduire de correction due à la teneur élevée en titane qui peut être présent à l'état d'ilménite ou de rutile.

Notons l'analogie dans la composition chimique des deux échantillons 242 et 217 entre eux d'abord et avec la bravaisite telle qu'elle est donnée par MALLARD (15).

H ₂ O	13,30
SiO ₂	51,40
Al ₂ O ₃	18,90
Fe ₂ O ₃	4,00
CaO	2,00
MgO	3,30
K ₂ O	6,50

Les deux autres échantillons s'en rapprochent aussi malgré leur teneur plus faible en silice pour 241, en alumine pour 153.

On peut attribuer aux trois premiers la formule de MALLARD, soit :



et même :

$4 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{FeO}, \text{ MgO}, \text{ K}_2\text{O}, \text{ CaO}), 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, puisque la quantité d'eau éliminée après 105° C semble être égale à celle partant à température plus basse, de nature zéolithique (aucune détermination plus rigoureuse n'est possible par suite de la présence d'eau d'humidité et de matières organiques) et que l'on trouve toujours un peu de chaux à l'analyse.

b. Les échantillons 151 bis, 108 et 101 sont caractérisés par une forte teneur en magnésie et en alumine; ils présentent à peu près tous les trois la même composition; 151 bis se rapproche ainsi de 108 et 101 alors qu'il s'en différenciait assez fortement par sa courbe d'analyse thermique différentielle; remarquons aussi

qu'à l'inverse de ces derniers, il se trouvait dans un calcaire qui ne contenait pas de dolomie.

	151 bis	153	101
H ₂ O ⁻	8,56	9,08	7,43
H ₂ O ⁺	13,50	9,66	11,60
SiO ₂	49,02	55,10	54,35
Al ₂ O ₃	12,13	13,42	12,11
Fe ₂ O ₃	3,14	2,04	4,58
MgO	12,06	8,05	8,88
TiO ₂	0,35	0,41	0,40
CaO	1,14	0,65	0,80
K ₂ O		1,22	
Na ₂ O		0,66	
Quartz		6,08	2,66
$\frac{H_2O}{(MgO, Al_2O_3)} = 1,81$		1,62	1,89
$\frac{SiO_2}{(MgO, Al_2O_3)} = 1,95$		2,47	2,52

Quoique riches en magnésie, ces argiles possèdent encore une teneur en alumine assez élevée; elles présentent ainsi une composition tout à fait analogue à celle d'une palygorskite, intermédiaire entre celle d'une palygorskite alumineuse toute théorique ou paramontmorillonite et celle d'une sépiolite purement magnésienne.

Citons, à titre d'exemple, les analyses de deux palygorskites (16) :

H ₂ O ⁻	10,64	9,27
H ₂ O ⁺	14,10	15,73
SiO ₂	51,00	51,60
Al ₂ O ₃	12,88	16,30
Fe ₂ O ₃	2,97	3,00
MgO	7,54	10,81
CaO		1,11

c. L'échantillon 151 se caractérise par une teneur très faible en alumine, forte en magnésium et par l'absence totale d'alcalins.

H ₂ O ⁻	29,64	
H ₂ O ⁺	6,89	
SiO ₂	50,32	
Al ₂ O ₃	2,35	
Fe ₂ O ₃	2,49	$\frac{SiO_2}{(MgO, Al_2O_3)} = 3,71$
TiO ₂	0,13	
MgO	7,26	
CaO	0,90	$\frac{H_2O}{(MgO, Al_2O_3)} = 1,88$
Quartz	4,92	

Nous donnons également l'analyse du résidu brun obtenu par attaque de l'échantillon 262 à l'acide chlorhydrique; il est facile de séparer l'argile du quartz qui se présente en gros grains (27,78 % de l'échantillon brut) mais elle est tellement disséminée qu'il faut attaquer des quantités assez fortes de calcaire pour en avoir quelques grammes.

H ₂ O ⁻	7,80
H ₂ O ⁺	9,10
SiO ₂	57,38
Al ₂ O ₃	16,10
Fe ₂ O ₃	2,82
CaO	0,00
MgO	6,70

Cet échantillon s'apparente aux palygorskites, comme le montrait sa courbe d'analyse thermique, mais il semble être un mélange.

E. ANALYSE CHIMIQUE FRACTIONNÉE.

J. L. THIÉBAUT (17) remarqua le comportement différent manifesté par divers minéraux vis-à-vis de certains réactifs; l'acide chlorhydrique est sans action sur le zircon, le rutile, le quartz et la pyrite. Il agit fort peu sur le feldspath, l'orthose, un peu plus sur les argiles du type de la kaolinite, très peu sur la muscovite, et attaque au contraire facilement la montmorillonite et détruit complètement la biotite et la magnétite. La plupart des argiles et micas sont entièrement attaqués par l'acide sulfurique. Cependant, la pyrite et l'ilménite ne sont pas totalement détruites; le rutile résiste mieux encore à l'action de cet acide; l'orthose est fort peu altéré par lui; le zircon et le quartz ne le sont pas du tout. Ces remarques lui permettent de mettre au point une méthode d'analyse chimique des marnes calcaires, rendant compte de la composition minéralogique de l'échantillon et comprenant les opérations suivantes :

a. Traitement à froid par l'acide chlorhydrique très dilué pour éliminer les carbonates;

b. Attaque à chaud par l'acide chlorhydrique pour éliminer et détruire la partie essentielle des marnes ou « phyllite »;

c. Attaque à chaud par l'acide sulfurique pour détruire et éliminer les micas et les « argiles »;

d. Attaque par l'acide fluorhydrique pour détruire le résidu, constitué par du quartz, des feldspaths et quelques minéraux lourds.

Le calcul permet ensuite de reconstituer la composition virtuelle minéralogique de la roche argileuse et conduisit M. THIÉBAUT à assimiler la « phyllite » des sédiments argilo-calcaires à des variétés de bravaisite.

Cette méthode a donné lieu à diverses critiques. Maurice DREYFUSS (18) se demande pourquoi tout le fer est considéré comme divalent dans la portion B et trivalent dans la portion C, alors qu'il est fort possible que la plus grande partie du fer dans ces sédiments marins soit du fer ferrique. La silice insolubilisée par les acides peut être transformée en silicate alcalin soluble par lavage des résidus à la soude ou à la potasse, mais cette lessive de soude concentrée risque d'attaquer les silicates d'alumine et de modifier les rapports pondéraux fournis par l'analyse des résidus. Enfin, objection plus grave, la résistance aux acides n'a qu'une valeur médiocre en tant que critère spécifique.

Comme les échantillons du type bravaisite ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique dilué à froid,

que ceux du type palygorskite le sont très facilement et que beaucoup de marnes de Cormeilles contiennent des argiles qui présentent à l'analyse thermique différentielle à la fois des caractères des bravaisites et des palygorskites, nous voulions voir si en effectuant l'analyse fractionnée de chacune de ces catégories nous ne retrouverions pas de portions communes à plusieurs d'entre elles; en admettant, par exemple, que les palygorskites passent entièrement dans la portion B et que l'on retrouve des portions C identiques pour les bravaisites et les échantillons mixtes, on pourrait en déduire que ces derniers sont des mélanges des deux variétés ou du moins des formes intermédiaires entre les deux présentant les mêmes réactions vis-à-vis des acides; on aurait même pu supposer également une portion C commune aux trois variétés. De toute façon, ces analyses pouvaient donner des précisions intéressantes sur la présence de plus ou moins grandes quantités de fer, sur la présence du titane et des alcalins.

Mode opératoire.

C'est celui indiqué par M. THIÉBAUT légèrement modifié par endroits :

Portion B ou partie attaquable par l'acide chlorhydrique.

On attaque 1 g de la substance disposée dans une capsule de platine plongeant dans l'eau d'un bain-marie bouillant par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau jusqu'à dessiccation complète. On répète cette attaque et reprend plusieurs fois à chaud par de l'acide chlorhydrique très étendu (à 20 fois son volume d'eau) jusqu'à épuisement complet de la substance; il est absolument indispensable de filtrer par décantation en laissant tout le résidu au fond de la capsule et en n'entraînant aucune partie sur le filtre qui ne sert qu'en cas d'accident. Ce résidu est ensuite traité deux fois pendant 5 à 10 minutes par 50 cm³ de solution sodique à 10 % à la température de 50 à 60° C. Il ne faut pas s'inquiéter si la solution sodique devient brune, ceci est dû à la dissolution des matières organiques, probablement à l'état d'humates alcalins, contenues dans l'argile; on ne peut les éliminer qu'en partie par filtration; incorporées sur le filtre à la silice après insolubilisation, elles en sont ensuite facilement éliminées à la calcination. Il est ensuite lavé plusieurs fois par décantation à l'eau chaude, puis à l'acide chlorhydrique très étendu. Les filtrats ainsi obtenus sont neutralisés par l'acide chlorhydrique, évaporés à sec dans une grande capsule de porcelaine et la silice insolubilisée. De son côté, le filtrat chlorhydrique est évaporé à sec et la silice insolubilisée par la méthode classique; on filtre et, après lavage, filtre sur le même papier la seconde silice provenant de l'attaque alcaline, beaucoup plus importante que la première; tandis

que ce deuxième filtrat est rejeté, le premier est peroxydé par addition de 1 cm³ d'eau oxygénée et l'on y précipite par l'ammoniaque en présence de bleu de brômo-thymol, l'alumine, le peroxyde de fer et l'oxyde de titane. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique, reprécipité, dissous à nouveau et on dose séparément l'alumine, le fer et le titane dans cette liqueur mise à part après précipitation par le cupferron (voir page 22, *Séparation du fer et de l'alumine*).

On précipite la chaux en milieu acétique par l'addition d'un peu d'oxalate d'ammoniaque et titre l'oxalate de calcium formé, après filtration et acidification par l'acide sulfurique, par du permanganate N/20. Les filtrats ammoniacaux sont mis à évaporer dans une capsule de platine au bain de sable; on calcine ensuite légèrement au Bunsen de manière à chasser totalement les sels ammoniacaux, humecte le résidu de quelques gouttes de liqueur de Schaffgoth (obtenue en dissolvant 250 g de carbonate d'ammoniaque dans 360 cm³ d'ammoniaque concentrée et complétant à 1 litre avec de l'eau distillée), évapore de nouveau à sec, calcine légèrement et reprend par quelques cm³ de la même liqueur. On filtre au bout de 24 heures et lave avec cette même solution. Le carbonate de magnésie resté sur le filtre et dans la capsule est dissous dans de l'acide chlorhydrique à 5 % et la magnésie dosée après précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Les eaux ammoniacales provenant du lavage sont évaporées dans une capsule de platine; le potassium y est dosé à l'état de perchlorate et le sodium par différence avec le poids total de chlorures.

Portion C ou partie attaquable par l'acide sulfurique seul.

Le résidu des attaques chlorhydriques est lavé à l'eau chaude par décantation, puis à l'aide d'une solution légèrement acide, puis de nouveau à l'eau distillée. Il faut renouveler ces opérations si l'on ne veut s'exposer à obtenir des résultats trop élevés en alcalins, causés par des restes de chlorure de sodium provenant de la précédente attaque. On attaque ensuite le résidu à la température de 100° environ, au bain de sable, par l'acide sulfurique étendu de neuf fois son volume d'eau et l'on évapore au bain de sable jusqu'à siccité. Le résidu n'est pas pesé après séchage à 100°, l'expérience nous ayant montré que, pour les échantillons étudiés, ce séchage provoquait la formation de petites écailles dures qui se délitaient ensuite très difficilement dans l'acide. Il ne faut entraîner à aucun prix de résidu sur le filtre lors de la filtration de la portion B ou lors des lavages précédant l'attaque sulfurique; ces particules très visqueuses adhèrent très énergiquement aux pores du papier filtre et on ne peut les en détacher par lavage avec un jet d'eau (nous

avons essayé, sans grand succès, de mettre le papier et son contenu dans la capsule et d'attaquer le tout par l'acide sulfurique; mais l'attaque du papier était incomplète et toute analyse devenait impossible dans les filtrats noirâtres chargés de matières organiques provenant de la carbonisation du papier).

La masse est alors traitée à chaud par l'acide chlorhydrique demi-dilué jusqu'à épuisement complet. On reprend le résidu par la solution sodique pour en extraire la silice mise en liberté et pour doser celle-ci. On opère alors comme pour la portion B; après l'insolubilisation et la détermination de la silice provenant des deux liqueurs, on dose l'alumine, le fer et le titane dans le filtrat sulfurique, après séparation par l'ammoniaque, et précipite la chaux par l'oxalate d'ammonium.

Les solutions ammoniacales sont évaporées et calcinées; comme le dosage K^+ à l'état de perchlorate est impossible en présence de SO_4^{--} les sulfates sont transformés en chlorures. On y parvient par addition de quelques cm^3 de chlorure de baryum, évaporation à sec, addition de liqueur de Schaffgoth et on opère ensuite comme pour la portion B. Le chlorure de baryum en excès est précipité par la liqueur de Schaffgoth et ne perturbe pas le dosage du magnésium.

Portion D. — Le résidu de l'attaque sulfurique resté dans la capsule est repris et lavé à l'acide chlorhydrique très étendu, puis séché et pesé. On désagrège le tout par attaque à l'acide fluorhydrique additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. On peut en déterminer la teneur en alumine, chaux et alcalins.

Teneur en eau des divers résidus. — Déterminée sur les résidus obtenus en faisant subir à une prise identique les mêmes traitements, que l'on sèche à $100^\circ C$ puis calcine. Cette manière de procéder légèrement défectueuse est certainement entachée d'erreur. Elle est la seule pratique et la seule possible; la teneur en eau de la portion B est obtenue par différence entre celle de la portion C et celle de l'argile séchée à $100^\circ C$.

Conclusion.

Les analyses ci-contre montrent que :

Une grosse partie des alcalins contenus dans ces argiles est due à la présence de mica que l'on retrouve dans la portion C et dont on peut évaluer la teneur à :

15 % pour 242;
11 % pour 241;
26 % pour 217;
11 % pour 153;
8 % pour 108 des échantillons décarbonatés et séchés à l'air.

Les échantillons ne sont pas attaqués en totalité par l'acide chlorhydrique et que les restes que l'on en retrouve en C (abstraction faite du mica) sont différents d'un groupe à l'autre, ce qui dénote une différence d'altérabilité.

L'échantillon 153 ne peut être un mélange de 108 et 242.

Les portions B de tous ces échantillons ne permettent d'apparenter ceux-ci, ni aux kaolinites, ni aux halloysites.

Les échantillons 242, 241 et 217 appartiennent au groupe des argiles bravaisitiques telles que les a définies M. THIÉBAUT et on peut leur attribuer la formule :



Rappelons que les valeurs 4 du rapport SiO_2/Al_2O_3 et 2 du rapport Bases/alumine n'étaient que les moyennes de chiffres assez différents trouvés pour de nombreuses marnes ce qui nous autorise à faire entrer également dans ce groupe l'échantillon 153.

Le rapport Bases/alumine a été calculé par cette méthode d'une manière plus exacte que par les méthodes exposées sous D, puisqu'il ne tient pas compte du mica étranger à l'argile.

F. ÉTUDE DES GYPSES DE CORMEILLES.

Analyse chimique.

Le gypse se déshydratant dès la température de $60^\circ C$ en séjour prolongé à l'étuve, l'analyse a porté sur les échantillons séchés simplement par exposition à l'air à la température ambiante.

Eau combinée. — Peser 5 g dans un creuset de platine et tarer à nouveau après calcination au four électrique à la température de $500^\circ C$. Comme on le voit sur la courbe n° 1, on ne risque pas de décomposition des carbonates.

SO_3 . — On place 0,5 g de l'échantillon dans un bécher contenant $50 cm^3$ d'HCl à 1/5, fait bouillir, ajoute $100 cm^3$ d'eau bouillante, continue à faire bouillir, filtre immédiatement et lave à fond à l'eau bouillante. Il n'y a plus ensuite qu'à précipiter le sulfate de baryum par addition lente de $20 cm^3$ d'une solution bouillante de $BaCl_2$ à 10 %.

CaO. — On dose la chaux par précipitation à l'état d'oxalate de Ca d'une partie aliquote du filtrat obtenu précédemment, neutralisée et légèrement acidifiée par l'acide acétique. L'oxalate lavé est soit calciné en creuset de platine, soit décomposé par l'acide sulfurique et titré au permanganate de potassium.

SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 . — Déterminés sur une prise de 0,500 g que l'on attaque par fusion au carbonate de sodium et reprend par l'acide chlorhydrique. La marche à suivre est la même que celle décrite plus haut, page 22.

CO_2 . — On déplace le CO_2 des carbonates par de l'acide chlorhydrique et on le dose, par différence dans un appareil de Geissler taré, sur des prises d'au moins 5 g pour obtenir une précision suffisante.

Voici les résultats de ces analyses.

	240	206	201 à 183	182 à 165	150 à 123	93, 92, 91	93
H_2O	19,16	20,33	20,26	20,88	20,36	20,90	21,53
CO_2	4,62	1,35	2,17	0,92	2,10	0,98	0,60
SiO_2	1,70	1,03	—	—	1,22	0,66	0,12
SO_3	39,99	44,43	44,02	45,31	43,20	44,13	45,22
CaO	34,14	33,02	33,54	32,86	32,90	32,21	32,50
Al_2O_3	—	—	—	—	—	0,12	—
Fe_2O_3	0,69	—	—	—	0,08	0,65	—
Total.....	100,30	100,16	99,99	99,97	99,86	99,65	99,97
GYPSE.... %	86,0	95,5	94,6	97,4	93,0	95,0	97,2

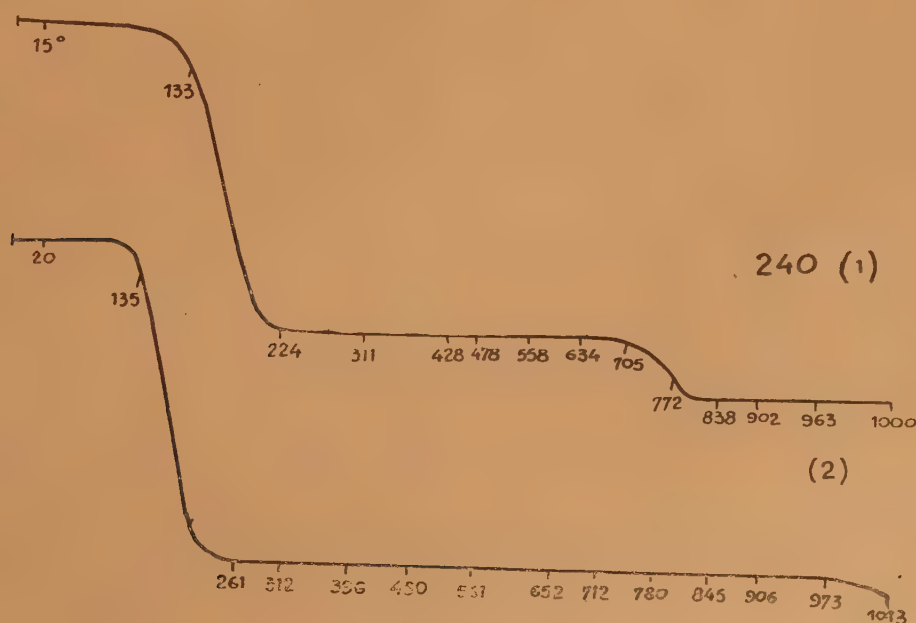
On voit immédiatement la grande pureté de ces bancs dont la teneur en carbonate de calcium dépasse rarement 10 %, mais n'est jamais nulle, même dans les cristaux purs. Il faudrait voir dans la teneur en ce corps plus faible dans la partie inférieure dure de la Haute Masse que dans la partie supérieure tendre l'explication de cette différence de résistance de deux bancs de même formation. Par calcul de la quantité d'eau fixée calculée par rapport à la quantité de SO_3 dosé, on constate que les échantillons retiennent un peu d'eau d'humidité.

Analyse thermogravimétrique.

Si on soumet à l'analyse thermogravimétrique un échantillon brut, tel que l'échantillon 240, on obtient

la courbe 1 présentant deux crochets très nets et très accentués, correspondant l'un à la déshydratation du gypse en anhydrite et l'autre à la dissociation du carbonate de Ca en chaux. Dans les conditions opératoires (0,7 g de substance portés de 20° à 1.000° en 2 h 30), la déshydratation du gypse commence aux environs de 100° C, s'accélère assez rapidement et elle est presque totalement terminée à 220° C; on voit bien en effet, à la forme arrondie du crochet à cette température, que quelques traces d'eau restent toujours fixées et ne partent que lentement et difficilement au fur et à mesure que la température s'élève, comme l'atteste la courbe qui n'atteint un palier horizontal qu'aux environs de 350-400° C.

Ceci montre, une fois de plus, la difficulté avec laquelle se produit la transformation de l'anhydrite



soluble en anhydrite insoluble, transformation encore étudiée récemment par MM. FAIVRE et CHAUDRON (20) qui montrèrent qu'elle n'est jamais totale au-dessous de 400° C quelle que soit la durée de l'expérience et pensèrent que ce passage allotropique est corrélatif du départ des dernières traces d'eau zéolithique.

Le carbonate de calcium commence à se dissocier dès 600° C; cette décomposition s'accélère à 700° C et elle est totalement terminée aux environs de 800° C. Le spot continue ensuite à décrire une droite parfaite jusqu'à la température de 1.000° C. L'échantillon 201-183 a fourni une courbe identique, les mêmes phénomènes s'observant aux mêmes températures mais les hauteurs des crochets étant naturellement différentes.

Comme l'a déjà remarqué M. DUVAL, il est facile de déterminer la composition de l'échantillon d'après l'enregistrement photographique. Une simple mesure des ordonnées au moyen d'une règle millimétrique permet de déterminer avec une bonne précision les pertes d'eau et de gaz carbonique relatives dont on tire sans difficulté les teneurs en gypse et carbonate de calcium.

201 - 183.

	Par analyse chimique.	Pour enregistrement photographique.
Gypse.....	94,64 %	94,55 %
CO ₂ Ca.....	4,93 %	4,90 %

Comme on le voit, l'accord est excellent et ceci constitue une méthode rapide et sûre de dosage. En examinant la courbe, on peut faire les remarques suivantes :

Dans le cas d'un chauffage assez rapide (1 h 1/4 pour atteindre 470° C) on n'observe pas de discontinuité dans la courbe de déshydratation du gypse correspondant au semi-hydrate.

On n'observe pas non plus de perte de poids, aux hautes températures, traduisant la dissociation de l'anhydrite formé en anhydride sulfureux, oxygène et en chaux; cette dissociation commence à 960° C pour l'anhydrite pur et l'addition de silice abaisse notablement cette température (19). Il est vrai que la quantité de silice contenue dans les échantillons est faible mais une courbe construite avec un mélange synthétique de sulfate de calcium précipité et de quartz pulvérisé en proportions stoechiométriques traduit nettement cette dissociation par un crochet débutant aux environs de 970° C (courbe 2).

Déshydratation du gypse.

S. PELTIER et Cl. DUVAL (21) ayant observé lors de la déshydratation du gypse un petit palier hori-

zontal que nous n'avions pas observé correspondant à l'apparition du semi-hydrate, il était possible qu'une allure trop rapide de chauffe entraînant une décomposition trop rapide du gypse; aussi la même expérience a-t-elle été reprise avec un échantillon de gypse fer-de-lance, parfaitement pur et transparent de composition chimique correspondant rigoureusement à la formule SO₄Ca, 2H₂O.

L'allure de la courbe est rigoureusement la même que celle de l'échantillon 240 en chauffage rapide; il n'en est plus de même si l'on porte cet échantillon de 15° C à 638° C en l'espace de 5 heures. L'eau commence à s'échapper lentement vers 100° C et le spot décrit une droite jusqu'à environ 125° C, température à laquelle un changement de pente assez net traduit la présence du semi-hydrate. La hauteur de la pente correspondant à cette température montre que c'est bien la forme semi-hydratée qui a produit cet accident (courbe 3).

Il était intéressant de connaître l'allure de la courbe de décomposition de celle-ci; quelques grammes de ce corps ont été préparés facilement en chauffant en pèse-filtre couvert à la température de 130° C du gypse fer-de-lance pur jusqu'à ralentissement de la perte de poids suivie par pesée, correspondant à la déshydratation ménagée. Le semi-hydrate ainsi préparé, porté de 20° C à 600° C rapidement perd également son eau aux environs de 130° C et cette perte est presque totale à 224° C (courbe 4). Cette courbe est exactement superposable à celle du gypse pur, ce qui explique l'absence de discontinuité présentée par la courbe de ce dernier qui fournit un hydrate aussitôt transformé dans ces conditions.

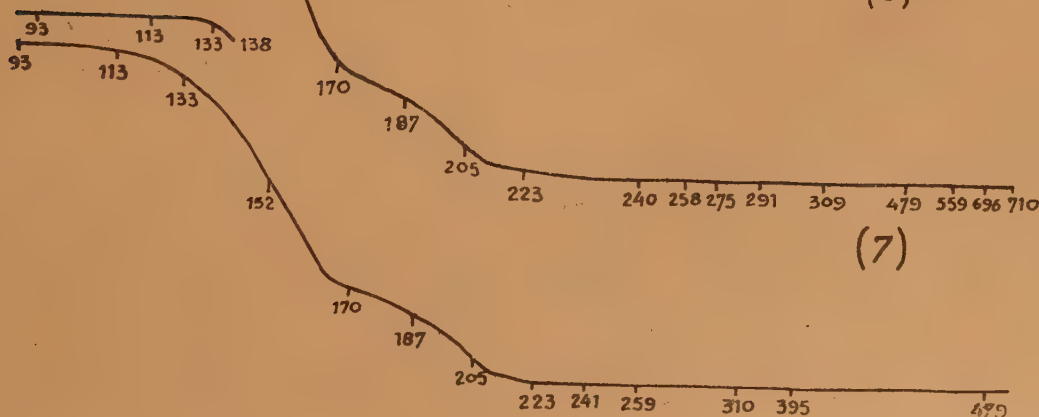
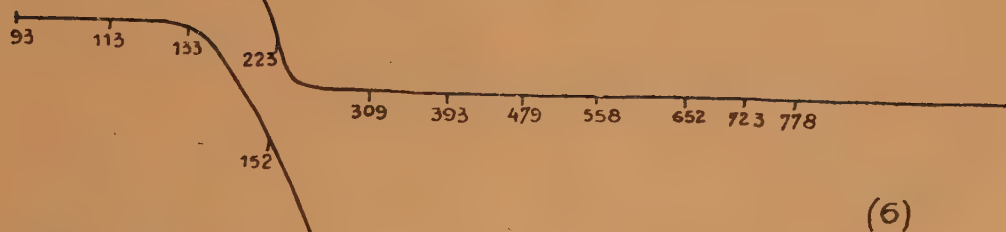
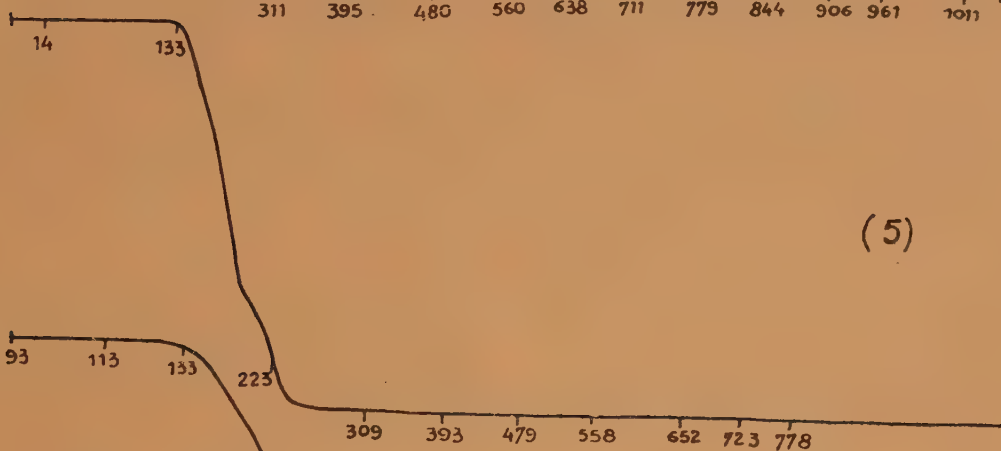
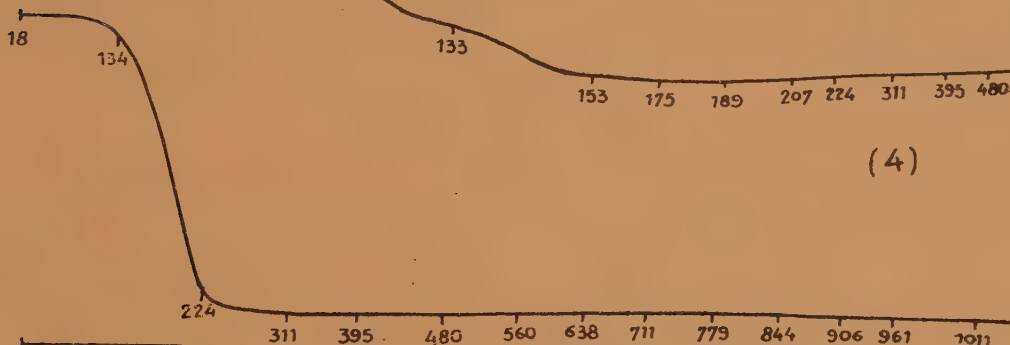
Par contre, les phénomènes observés sont tout à fait différents si l'on opère en creuset couvert; un petit couvercle constitué par une plaquette de platine simplement posée sur la cupule de la thermobalance et rabattue aux quatre bords suffit à créer lors de la déshydratation une atmosphère de vapeur d'eau dont l'action catalytique a pour effet d'abaisser la température de transformation du gypse comme l'a montré M. CHASSEVENT (22). En chauffant rapidement (température de 500° C atteinte en 1 h 30) du gypse dans ces conditions, on observe cette fois-ci un changement de pente brusque et très net aux environs de 170° C, température pour laquelle l'ordonnée ne correspond pas pourtant très exactement à la formation de semi-hydrate et indique qu'à cette température il y a encore du gypse non transformé (courbe 5). L'apparition de ce crochet a été causée par la faible teneur en vapeur d'eau de l'air présent au-dessus de la surface du produit contenu dans la nacelle. Cette suppression a suffi pour produire une légère accélération de la déshydratation du gypse et un petit retard de celle du semi-hydrate. Celui-ci n'est transformé en anhydrite soluble qu'aux environs de 250° C

alors que le même échantillon chauffé d'une manière identique mais en creuset découvert l'est déjà à 220° C.

Le phénomène est encore plus net si on laisse les équilibres s'établir en chauffant plus lentement (500° C atteints en 3 h : courbe 6), ce qui a aussi pour effet de rendre moins visible la transformation

de l'anhydrite soluble produit en moins grande quantité que dans un chauffage rapide.

La pente très marquée correspondant à la déshydratation du gypse est prolongée par une pente d'inclinaison moins forte, se raccordant à elle par un point d'inflexion situé aux environs de 170° C; une fois le semi-hydrate déshydraté, un troisième crochet



montre pourtant encore bien la transformation progressive de l'anhydrite soluble en anhydrite insoluble.

En vue d'essayer de préciser le mécanisme de déshydratation du gypse dans l'air humide, l'expérience suivante a été réalisée : du gypse pur (échantillon fer-de-lance) est chauffé en creuset couvert lentement, dans des conditions identiques à celles citées précédemment; alors qu'il a commencé à perdre une partie assez faible de son eau, on le trempe en relevant brusquement le four électrique recouvrant la nacelle; une fois le corps refroidi et le cylindre enregistreur portant le papier photographique ramené à sa position initiale, l'appareil est remis en marche comme auparavant; le spot décrit alors une courbe simplement décalée par rapport à l'autre d'une hau-

teur correspondant à la perte d'un peu d'eau. Puis on constate que la déshydratation reprend à peu de choses près à l'endroit où elle s'était arrêtée et à la même allure (courbe 7).

Le départ des premières molécules d'eau n'a donc modifié en rien l'état cristallin du réseau; si au lieu de n'intéresser que quelques molécules, celui-ci avait bouleversé l'édifice, l'eau ayant libre passage aurait pu s'échapper après trempe à une température bien inférieure à celle observée et beaucoup plus rapidement; la seconde courbe au lieu d'être superposable à la première s'en écarterait notablement dès les basses températures et présenterait ensuite une pente beaucoup plus accusée. C'est ce qui se passe dans le cas du phosphate bicalcique (23).

II. Analyse spectrographique.

Les argiles formées dans les conditions les plus variées retiennent quantité d'éléments accessoires; c'est ainsi qu'AUSTIN et BASSETT (24) trouvèrent dans différentes argiles du Tennessee et de Floride les éléments suivants : B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Sr et Zn. BOSAZZA (25) trouva de la même manière du vanadium et du molybdène dans des efflorescences qui se produisaient sur des briques d'argiles sud-africaines.

Il y a de nombreuses méthodes permettant d'analyser spectrographiquement un minéral : A. DE GRAMONT (26) fond les silicates réduits en poudre dans le carbonate de sodium sur un fil en forme de V et fait jaillir l'étincelle d'un autre fil. H. MORITZ après fusion alcaline oxydante en creuset de nickel redissout dans l'eau bouillante, évapore, traite à l'HCl et place sur une électrode de Gerlach la solution concentrée à 10 %. E. PREUSS (27) étudiant des ardoises et des granites, en chauffe 1 à 3 g dans un tube de charbon purifié porté graduellement jusqu'à 2.000° C au moyen d'un four électrique; les éléments volatilisés sont entraînés par un courant d'azote dans la flamme d'un arc décelant les éléments qui distillent peu à peu dans l'ordre suivant : Hg, Cd, Zn, Bi, As, Tl, Ge, Pb, Te, In, Sn, Ga, Pb.

D'autres comme AUSTIN et BASSETT, se contentent plus simplement de placer l'échantillon dans une électrode munie d'une cavité. En opérant de la sorte sur nos échantillons, nous n'avons pas constaté la présence de beaucoup d'autres éléments que ceux déjà signalés par la méthode chimique classique; dans le cas de l'échantillon 242 par exemple, on ne décèle que le cuivre et le vanadium, dont les raies sont perdues au milieu de la foule de celles produites par le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane et le calcium.

Il était donc nécessaire de concentrer les impuretés dans différentes fractions ou précipités que l'on examinerait au spectrographe; plus le poids de ces fractions serait faible et plus la concentration des impuretés y serait grande entraînant une plus grande sensibilité de l'analyse.

Ce fut la méthode employée par Cl. HÉBERT (28) qui mit au point un procédé de fractionnement lui permettant de déceler dans différents phosphates naturels de nombreuses impuretés; nous nous sommes arrêtés à cette manière d'opérer, simple et sûre, la reprenant pour notre compte et l'adaptant à l'analyse des argiles.

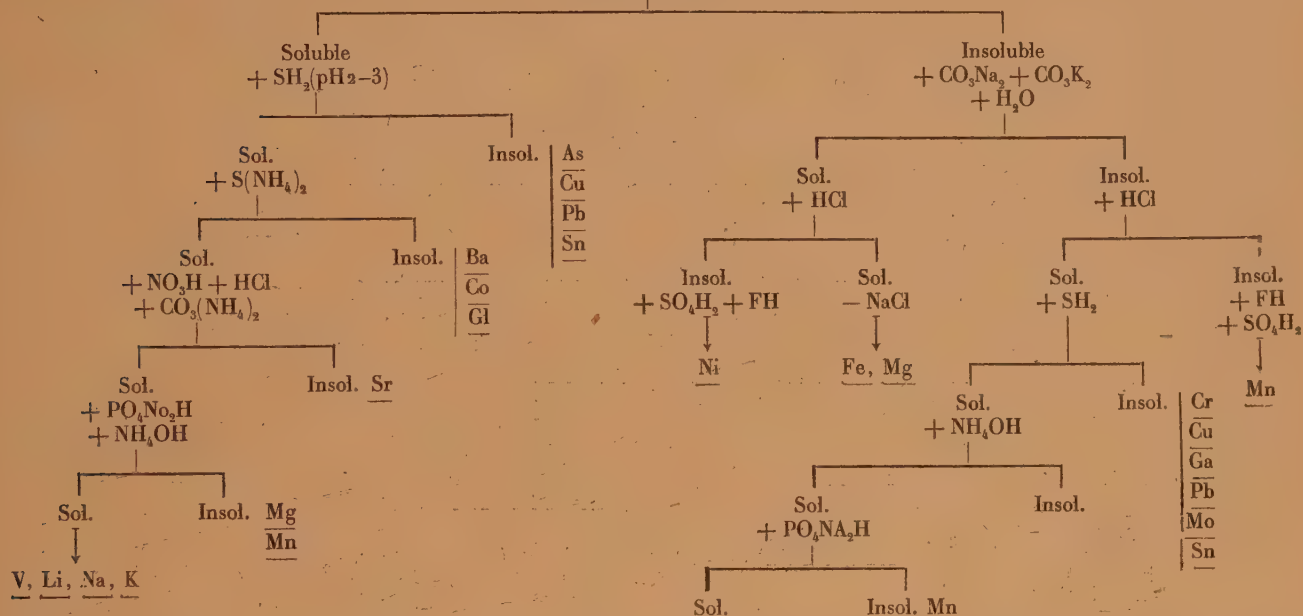
Premiers essais. — Des essais furent d'abord tentés mettant en jeu la volatilité des chlorures métalliques de valence inférieure; de l'argile préalablement calcinée à 800° C est placée après broyage dans une nacelle et balayée dans un tube porté à 500° C par un courant d'H₂ qui a pour but de réduire les oxydes métalliques; puis la nacelle, pleine d'un produit qui, de marron est passé au gris métallique, est introduite dans un tube chauffé parcouru par un courant de chlore soigneusement purifié; le chlorure de fer produit ne tarde pas à se volatiliser, entraînant comme nous le pensions, les autres chlorures produits en quantités plus minimes. Il ne tarde pas à se condenser et à former un dépôt rouge. Le tube est ensuite lavé à l'eau distillée et les chlorures dissous dans cette eau évaporés à sec dans une capsule; le résidu obtenu est ensuite passé au spectrographe; il n'a malheureusement pas été possible de déceler de raies intéressantes parmi la masse de celles fournies par le fer.

Apparemment, les impuretés étaient contenues à l'état de combinaisons très stables, imbriquées dans de grosses quantités d'argile et il fallait avoir recours à des méthodes plus énergiques pour les faire entrer

en réaction. Aussi, le fractionnement résumé dans le tableau I, a-t-il été employé. En voici les grandes lignes : l'argile est épuisée par de l'acide chlorhydrique concentré bouillant; tandis que l'on opère sur le filtrat les séparations de la méthode classique d'analyse chimique, le résidu est fondu au mélange de carbonates et le culot repris par l'eau froide; par filtration, on élimine la plus grosse partie du fer engagé à l'état de carbonate insoluble; ce filtrat traité

par l'acide chlorhydrique donne un précipité qui, séparé et traité à l'acide sulfurique et fluorhydrique, donne un résidu, tandis que l'on élimine le chlorure de sodium du second filtrat obtenu, par barbotage d'acide chlorhydrique et filtration. Le premier insoluble, composé en grande partie de carbonates insolubles est décomposé par l'acide chlorhydrique et les impuretés qui y sont contenues recherchées dans le filtrat et l'insoluble.

TABLEAU I.
ARGILE + HCl



Nous indiquons dans le tableau I quels sont les éléments intéressants trouvés dans chacune des fractions. Cette méthode conduisait à des résultats intéressants mais en revanche était longue et laborieuse; de plus, l'élimination des principaux éléments constitutifs de l'argile ne se faisait qu'en plusieurs étapes, les séparations n'étant jamais quantitatives. Le traitement à l'acide chlorhydrique d'argiles facilement attaquables répartissait de grosses quantités d'aluminium et magnésium à la fois dans le filtrat et dans l'insoluble sans pour cela séparer d'une manière beaucoup plus rigoureuse certains éléments tels que le Cu et le Sb... sans parler du fer qui restait en quantité appréciable dans l'argile non attaquée comme le prouvent les analyses effectuées suivant la méthode de J.-L. THIÉBAUT.

Pour ces différentes raisons, cette méthode fut abandonnée et remplacée par la suivante, fondée sur les remarques ci-après :

L'acide sulfurique à ébullition décompose la plupart des silicates en faisant passer l'Al, le Ca et le

Mg à l'état de sulfates solubles; il décompose également les matières organiques présentes dans les marnes et insolubilise le baryum, la silice libérée peut être facilement éliminée par traitement à l'acide fluorhydrique.

On peut facilement précipiter à l'hydrogène sulfuré des métaux contenus en petite quantité dans un liquide si l'on ajoute à cette solution un peu de chlorure mercurique; le sulfure de mercure précipite, entraînant avec lui tous les sulfures formés; on l'élimine ensuite facilement par volatilisation (28).

On peut facilement séparer quantitativement dans une solution l'aluminium de Fe^{3+} et Be^{++} à l'état d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en ajoutant à la solution un volume égal d'éther diéthylique saturé de HCl et en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux dans le mélange refroidi à 0°C jusqu'à saturation; le sulfate de calcium est également très peu soluble dans ce mélange, la séparation est moins bonne en présence de NH_4Cl , NaCl , KCl et MgCl_2 ... et il est bon de faire une séparation préalable à l'ammoniaque; en présence d'un excès d'acide tartrique, le fer ne préci-

pite pas à l'ammoniaque; par addition de sulfure d'ammonium à la solution on peut ainsi le séparer de Be et de V qui ne précipitent pas.

Le nitrate de calcium est très soluble dans le mélange à parties égales éther-alcool tandis que le nitrate de baryum l'est très peu.

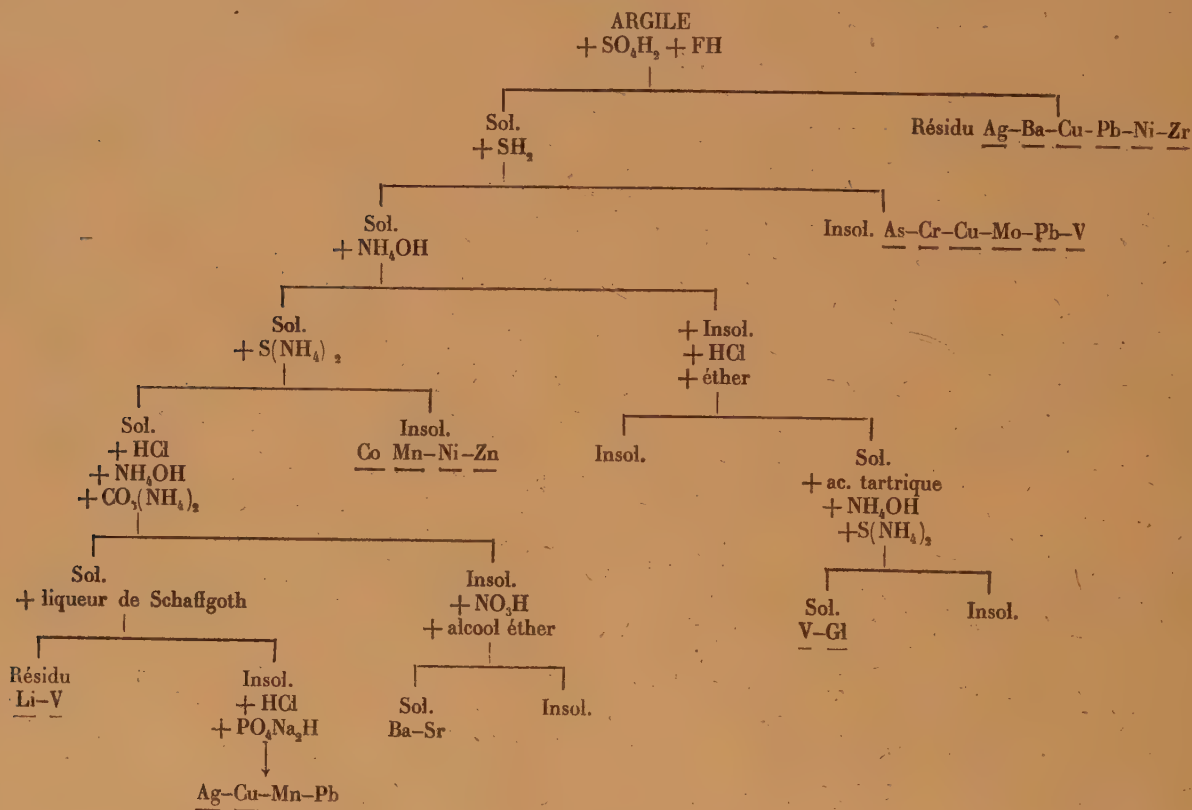
Le magnésium dont le carbonate est peu soluble peut être facilement séparé des alcalins par traitement à la liqueur de Schaffgoth en l'absence de sels ammoniacaux.

Voici le mode opératoire définitif (tableau IV) :

10 g d'argile préalablement décarbonatée à l'acide

chlorhydrique à 5 % sont introduits dans une capsule de platine et additionnés de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré; on délaie au moyen d'une spatule, ajoute 10 cm³ d'acide fluorhydrique et évapore au bain de sable; on renouvelle cette attaque, évapore à nouveau jusqu'à la presque totale disparition des fumées blanches sans aller jusqu'à sec. Après addition de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et nouvelle évaporation, on épuise par l'acide chlorhydrique à 5 % le contenu de la capsule. Le résidu est lavé à l'eau, calciné et mis en tube; il constitue la première fraction principalement composée de Ag, Cu, Ba, Pb, Ni et Zr.

TABLEAU II.



On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution filtrée additionnée de quelques centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure mercurique; le sulfure très lourd est aisément décanté; on le lave, le sèche et le calcine en creuset de porcelaine. Les quelques milligrammes qui restent au fond peuvent contenir du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du molybdène, du chrome et du vanadium.

Après ébullition prolongée, peroxydation par 1 cm³ d'acide azotique concentré et addition de quelques gouttes de bleu de bromo-thymol, de l'ammoniaque

est ajoutée goutte à goutte jusqu'à virage au vert et l'on filtre la solution portée à ébullition.

Le précipité gélatineux est dissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; cette solution est additionnée d'un égal volume d'éther saturé d'acide chlorhydrique; le mélange séparé en deux couches est mis dans un flacon laveur plongé dans de la glace que l'on agite à la main pendant que l'on fait barboter de l'acide chlorhydrique; au bout de peu de temps, le liquide devient homogène et le chlorure d'aluminium ne tarde plus à précipiter.

On essore, retire le verre fritté contenant le chlorure d'Al, maintient le vide quelque temps dans la fiole dont le fond est alors plongé dans de l'eau chaude de manière à chasser l'éther, ajoute 1 g d'acide tartrique à la solution, de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium; le précipité contient le fer, du vanadium et du plomb.

On évapore à sec le filtrat et le calcine; l'aluminium qui a échappé à la séparation sert de support à Be. Encore chaud, le filtrat provenant de la séparation ammoniacale est traité par le sulfure d'ammonium; on trouve dans les sulfures calcinés le nickel, le cobalt, le zinc et le manganèse.

La solution est débarrassée du sulfure d'ammonium par ébullition à l'acide chlorhydrique; une filtration élimine le soufre formé et on précipite la chaux, en faible quantité, dans les argiles, par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque. Quelques gouttes d'acide azotique suffisent à dissoudre le précipité transvasé dans un creuset de platine; après une évaporation à sec au bain-marie et un séjour de 12 h à l'étuve à 110° C on triture le résidu avec 10 cm³ d'un mélange d'alcool et d'éther (1 partie d'alcool absolu pour 1 partie d'éther anhydre). On filtre et calcine le résidu composé de quelques milligrammes de chaux non séparée contenant le baryum et le strontium.

La liqueur est évaporée à sec en capsule de platine, calcinée modérément jusqu'à totale élimination des sels d'ammonium; les résidus sont humectés de liqueur de Schaffgoth, évaporés de nouveau à sec et repris par 10 cm³ de cette liqueur. Après 12 h de repos, on filtre. L'insoluble est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et précipité par l'ammoniaque après addition de quelques gouttes de solution de phosphate disodique saturé. Calciné, on y découvre à l'analyse le Mg et le Mn.

Le filtrat évaporé à sec renferme le sodium, le potassium, le lithium et le vanadium.

Alcalins. — Beaucoup d'alcalins ayant pu se perdre en route nous avons préparé également cette dernière fraction en traitant l'échantillon directement par la méthode de LAWRENCE-SMITH et en passant la solution obtenue au spectrographe Cojan.

Préparation des Réactifs.

Cl. HEBERT (28) a insisté sur la nécessité absolue qu'il y avait d'employer des réactifs purs. Les réactifs couramment employés dans les laboratoires et appelés chimiquement purs renferment quantité d'impuretés gênantes et faire des analyses en les utilisant n'aurait aucun sens; nous avons été amenés à préparer des réactifs très purs et nous nous bornons à rappeler les précautions prises pour leur préparation.

A. Eau.

L'eau distillée préparée au laboratoire contient du fer, de l'aluminium, du magnésium, du manganèse, du plomb, du cuivre et du calcium. Pour préparer de l'eau réellement pure, nous avons utilisé un appareil Femel à eau bidistillée, entièrement en Pyrex, composé d'une fiole conique d'un litre comportant un rodage sur lequel vient s'adapter un réfrigérant tronconique. La fiole étant remplie à moitié d'eau distillée, on ne recueille que la fraction moyenne du distillat; les fractions de tête (un quart du volume initial) et de queue (un quart du volume initial) sont rejetées.

B. Acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique « chimiquement pur » peut contenir de l'aluminium, du fer, du manganèse, du titane, du plomb, du cuivre, de l'arsenic, de l'étain, du magnésium, du zirconium, du calcium et du sodium. Nous avons préparé de l'acide chlorhydrique pur en chauffant de l'acide et faisant barboter le gaz dégagé, après purification dans un laveur à acide sulfurique et deux flacons laveurs à eau bidistillée, dans de l'eau bidistillée jusqu'à saturation.

C. Acide sulfurique.

L'acide sulfurique dit « pur » contient du fer, de l'aluminium, du titane, du cuivre, du plomb, du chrome, du zirconium et du sodium. Nous l'avons distillé dans une cornue chauffée dans une marmite contenant un fond de sable. La marmite est recouverte d'une plaque d'amiante percée d'un trou pour laisser passer le haut de la cornue. Le col est engagé dans une allonge sur laquelle on fait couler de l'eau. On ne recueille que la fraction moyenne du distillat, c'est-à-dire un quart du volume mis dans la cornue (cornue à moitié pleine).

D. Chlorure mercurique.

Le chlorure mercurique « pur » de commerce contient du fer, du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du magnésium et du silicium. Nous avons préparé ce corps en faisant barboter un courant de chlore soigneusement lavé dans du mercure fraîchement distillé, surmonté d'une couche d'eau bidistillée, dans laquelle le chlorure vient se dissoudre au fur et à mesure de sa formation.

E. Chlorure d'ammonium.

Le chlorure d'ammonium « pur » du commerce contient du lithium. Nous l'avons purifié par sublimation très lente dans une cornue chauffée au bain de sable.

F. Carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium « pur » du commerce contient du potassium. Nous avons préparé du carbonate de calcium en faisant barboter un courant d'acide car-

bonique lavé dans deux flacons à laveurs à eau, dans une solution ammoniacale de chlorure de calcium pur. Le précipité obtenu est essoré, lavé très abondamment à l'eau bouillante séché et pulvérisé.

L'acide fluorhydrique ne donne pas de résidu quand on l'évapore à sec en capsule de platine. L'acide nitrique ne contient pas non plus d'impuretés.

Modes d'obtention des spectres.

Spectrographe Féry.

C'est un spectrographe à prismes de quartz de 30° à faces courbes, auto-collimateur. Le spectre fourni par l'arc jaillissant entre deux électrodes de carbone, d'intensité réglable, grâce à un rhéostat, est projeté au moyen d'une lentille fixe sur la fente du spectrographe. Une cavité cylindrique d'environ 1 mm de diamètre sur 2 mm de profondeur ménagée dans l'électrode inférieure reçoit quelques milligrammes de substance à analyser. Les électrodes doivent être soigneusement purifiées à l'avance, celles fournies dans le commerce contenant fréquemment du bore, du fer, du silicium, de l'aluminium, du magnésium, du titane, du cuivre, du calcium, et du phosphore. On purifie suffisamment des électrodes de 30 cm de longueur et 0,6 cm de diamètre en les faisant parcourir par un courant de 600 ampères pendant 3 minutes. Cette purification doit être achevée avant chaque pose en faisant jaillir l'arc sous quinze à vingt ampères pendant deux minutes. Un chariot déplaçable devant un repère contenant un film photographique orthochromatique ultrasensible permet l'impression de 11 spectres sur le même film.

Nous avons constaté qu'un temps de pose de 1 minute suffisait largement, une exposition plus prolongée ne faisant qu'augmenter le fond continu; durant ce temps, l'intensité est élevée progressivement de 5 à 10 ampères de manière à volatiliser progressivement les différents éléments. Entre les spectres des échantillons sont intercalés des spectres du fer, produits par le jaillissement de l'arc entre deux électrodes de fer pur sous sept ampères et pendant 10 secondes. Un comparateur muni d'une vis micrométrique permet le dépouillement des spectres en se référant à l'atlas du spectre du fer de R. Bossuet et P. Montagne. Une fois la longueur d'onde des raies ainsi déterminée, on recherche la nature de ces éléments dans des tables. La recherche des raies ultimes, lève ensuite toute indétermination. La région explorée s'étend de 2.300 à 5.000 Å.

Spectrographe Cojan.

Il permettra la recherche des alcalins, difficilement décelables dans l'arc au charbon avec le spectrographe

Féry; leurs raies caractéristiques se trouvent dans une zone trop sombre (bande de Swann de 3.500 à 4.000 Å) dans laquelle la dispersion est trop faible. Le spectrographe Cojan à optique de verre permet l'observation sur des plaques panchromatiques de la région comprise entre 3.500 et 6.800 Å.

Des petits bâtonnets de pyrophosphate de magnésium qui servent de support sont préparés de la manière suivante : on précipite du phosphate amoniaco-magnésien, l'essore, le lave énergiquement et remplit de la pâte obtenue des petits moules en bois qui sont mis à sécher à l'étuve à 110° C. On retire sans difficulté après un séjour de 12 heures les bâtonnets qui ont subi par dessiccation un retrait appréciable et les calcine au four Meker. Ils acquièrent alors une grande dureté; pincés entre deux morceaux de charbon de bois et imbibés de solution à étudier, ils sont approchés progressivement d'une flamme produite par un petit chalumeau oxy-acétylénique qui les dessèche peu à peu; puis on les imbibé à nouveau et recommence plusieurs fois l'opération de manière à bien les enrichir en chlorures alcalins.

La flamme projetée au moyen d'une lentille sur la fente de l'appareil doit présenter un dard bleu d'environ 1 cm de hauteur; c'est finalement immédiatement au-dessus de ce dard que le bâtonnet est placé pendant une durée de 1 minute.

On projette un spectre étalon en imprégnant le bâtonnet de solutions de chlorures de Li, Cs et Rb. Il est ensuite facile de comparer à l'œil nu les spectres à étudier en se référant aux raies 6.710 et 6.103 pour Li 4.202 et 4.215,7 pour Rb, très aisément reconnaissables.

Résultats.

Ils sont groupés dans le tableau III.

On remarque immédiatement que le vanadium, le manganèse, et le lithium sont communs à tous les échantillons; le cuivre se trouve également très fréquemment ainsi que le molybdène. Il semble que ce sont les argiles qui possèdent les propriétés plastiques les plus marquées qui possèdent le plus d'éléments qui auraient pu ainsi être plus facilement retenus, à moins que ce ne soit dû à l'origine marine de ces mêmes bancs à qui ces éléments auraient été apportés par l'eau de mer qui en est particulièrement riche.

Le strontium doit vraisemblablement se trouver dans 242 à l'état de strontianite, déjà signalée par A. DE LAPPARENT (29).

Quant au zirconium, sa présence s'explique facilement; on l'a souvent observé dans les marnes en grains roulés de zircon ou en cristaux de dimensions toujours très réduites.

Le nickel se manifeste dans les échantillons 151 et 101 par un nombre anormalement élevé de raies; le premier contenait disséminé dans sa masse de la

sépiolite; le principal minéral de nickel, la garniérite est également une sépiolite; doit-on faire un rapprochement ou conclure à une simple coïncidence ?

TABLEAU III.

	Ag	As	Au	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Gl	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	V	Zn	Zr	Li	
268							+	+			+	+		+			+		+	+	
256								+			+	+		+			+			+	
242	+					+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	
242 bis	+	+	+	+		+		+		+	+	+	+				+		+	+	
241								+		+	+						+			+	
217	+				+			+		+	+			+	+		+			+	
153		+					+	+		+	+			+	+	+	+		+	+	
151								+			+	+	+	+			+			+	
108											+						+			+	
101								+			+		+				+			+	

Analyse spectrographique des gypses.

Le gypse étant soluble dans l'eau quoiqu'il faiblement (2,4 g par litre), une solution simple pour le débarrasser de la plupart de ses impuretés consistait à en lessiver dans une conserve 5 g très finement pulvérisés (tamis 300) par une dizaine de litres d'eau dont l'agitation était maintenue par simple barbotage d'air comprimé; cette eau est remplacée tous les jours après décantation et siphonnage par une quantité nouvelle jusqu'à total épuisement de l'échantillon. Une solution

diluée d'acide chlorhydrique remplirait plus rapidement ce rôle mais risquerait de solubiliser des impuretés. Il n'y a plus qu'à placer entre les électrodes du spectrographe le résidu brunâtre après séchage et en faire l'analyse.

A côté des éléments habituels (Ca, Si, Ti....) fournissant de nombreuses raies, on retrouve les éléments suivants présentés dans tous les échantillons : Cu, Mn, Ni, Pb et plus particulièrement : Sb et Tl dans l'échantillon 93.

III. Dosages divers.

Sont groupés ici quelques dosages de cations ou d'anions que l'on pouvait supposer présents dans les marnes et qui nécessitaient parfois, étant donné leur faible teneur, des méthodes spéciales de dosage.

Dosage du manganèse.

En reprenant par l'acide chlorhydrique le produit de la fusion aux carbonates de l'échantillon 217, fortement coloré en vert par le carbonate de fer, on observe sur les parties du culot qui ne plongent pas directement dans le liquide mais sont pourtant exposées aux vapeurs acides des traces violettes dues à la présence de Mn; ceci est, du reste confirmé par l'analyse spectrographique dans laquelle le manganèse se manifeste par une intensité de raies assez forte.

On décompose 1 g de l'échantillon par une attaque répétée en capsule de platine par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. On poursuit les attaques si la désintégration n'a pas été totale. L'excès d'acide fluorhy-

drique est chassé par une évaporation à l'acide sulfurique pur au bain de sable jusqu'à cessation de fumées blanches sans calcination. Le résidu est repris par l'acide nitrique dilué et filtré.

20 cm³ de NO₃Ag à 2 g par litre sont ajoutés au filtrat recueilli dans un Erlenmeyer; on filtre s'il se forme un trouble dû à la précipitation de AgCl, ajoute 1 g de persulfate d'ammonium solide et met au bain-marie. Dès que la coloration rose apparaît, on retire la fiole en ayant bien soin de ne pas la remuer et la plonge dans une conserve contenant de l'eau froide; au bout de peu de temps la coloration est totalement développée. Le liquide est transvasé dans une fiole jaugée que l'on ajuste avec de l'eau distillée et on en détermine la concentration au colorimètre de Meunier

étalonné pour les longueurs d'onde $0,52 \mu$ et $0,47 \mu$ avec des solutions de permanganate de potassium très diluées.

Les marnes vertes (242) comme les marnes bleues (217) en ont la même teneur : 0,035 % comptés en MnO , rapportés à l'échantillon brut séché à $110^{\circ}C$. On trouve une même teneur de 0,035 pour l'échantillon 151 bis : Cet échantillon avait attiré notre attention par le fait remarquable suivant : calciné et épuisé par de l'eau distillée, il fournit une solution limpide mais de coloration violette; en concentrant cette solution et soumettant le résidu à l'analyse spectrographique, on avait trouvé les éléments : $Ca-Si-Ti-Mg-Zr-Mn-V-Cu$. Cette teneur en Mn n'est pas très forte mais peut tout de même expliquer cette coloration.

Le manganèse contenu dans le gypse pied-d'alouette pur (93) n'est pas dosable ainsi que celui contenu dans 108 et 101.

Dosage des phosphates.

On pouvait supposer également la présence de phosphates apportés par l'eau de mer. Ce dosage s'effectue aisément en attaquant à froid par NO_3H , la marne délitée dans l'eau distillée jusqu'à cessation de formation de bulles dues au dégagement de CO_2 ; l'attaque est poursuivie par un mélange de $1/4 NO_3H$ et de $3/4$ de FH ; on évapore à sec au bain de sable, reprend à chaud par NO_3H dilué, filtre au bout de quelque temps de contact, lave avec de l'acide azotique dilué, et précipite le phosphore après addition de NO_3NH_4 à l'état de phosphomolybdate par la méthode de Woy, filtre sur Gooch taré, calcine à $500^{\circ}C$ et pèse.

Les teneurs sont faibles :

0,085 % pour les échantillons bruts des marnes vertes et des marnes bleues;

0,098 % pour 108.

Dosage des chlorures.

Les sels solubles contenus dans les argiles étant fixés d'une façon particulièrement énergique sur la molécule argileuse, l'extraction par trituration à l'eau est insuffisante. Il est nécessaire d'opérer la destruction des matières colloïdales par calcination avant de procéder à l'extraction.

On porte 20 g de l'échantillon à $800^{\circ}C$ en 2 heures au four électrique et on arrête la calcination lorsque cette température est atteinte. Après refroidissement, on place la poudre obtenue dans un tube vertical se terminant en pointe à son extrémité inférieure, du coton de verre tassé en garnissant l'étranglement et on épuise la substance par $500 cm^3$ d'eau distillée dont on aura contrôlé la pureté tombant goutte à goutte et très lentement d'un vase de Mariotte. Le tampon de coton de verre devra être suffisamment serré pour que l'écoulement par le bas soit lent et que l'eau imbibé bien

l'argile située au-dessus et qu'il y en ait même une certaine couche surnageante.

Le filtrat est ensuite concentré, additionné de $1 cm^3$ de CrO_4K_2 à 1 % et titré par du nitrate d'argent $\frac{N}{100}$.

On trouve ainsi des teneurs variables (rapportées aux échantillons bruts séchés à la température ordinaire :

% Cl_2 = 0,038 pour 242-243,

= 0,058 pour 108,

= 0,014 pour 151 bis certainement contenu à l'état de chlorure de sodium.

Dosage des sulfures.

La présence de pyrite a été souvent constatée dans les argiles soit à l'état de gros cristaux remarquables à l'œil nu, soit dispersée dans la masse à laquelle elle confère une couleur bleue pouvant aller jusqu'au noir.

Il était certain qu'il y en avait dans les marnes de Cormeilles; en fondant aux carbonates des échantillons de la marne particulièrement litée et noirâtre, qui forme la base du gros banc de glaise verte (242 bis) et reprenant par l'acide chlorhydrique, il était facile de mettre en évidence le dégagement d' H_2S par barbotage du gaz dans un tube à boules à l'acétate de plomb.

On ne peut doser la pyrite dans les argiles en attaquant celles-ci par un mélange de carbonate et nitrate de potassium au four électrique puis en dosant les sulfates formés. Ces quantités de sulfates étant en général faibles, on ne peut utiliser une pareille méthode pour les marnes de Cormeilles qui contiennent pas mal de gypse; même après traitement au carbonate d'ammonium, le peu qui en resterait risquerait de fausser tout le dosage.

Aussi la méthode suivante a-t-elle été employée :

La pyrite n'étant attaquée qu'en partie par l'acide sulfurique concentré et chaud, on commence par fondre l'argile aux carbonates; il est nécessaire d'en fondre au moins 5 g au four électrique ce qui nécessite l'emploi d'une capsule de platine; une fois la fusion faite, on refroidit brusquement. Le culot se détache facilement et on en introduit les morceaux dans un Erlenmeyer, parcouru par un courant d' H_2 purifié à sa sortie d'un kipp par passage à travers un flacon laveur à eau et un autre à permanganate. On introduit au moyen d'une ampoule à brome de l'acide chlorhydrique; les gaz sortent par une tubulure et vont barboter dans un second Erlenmeyer plein d'eau tiède, destinée à arrêter l' HCl , surmonté d'un réfrigérant à eau qui condense les dernières vapeurs; à la sortie de ce réfrigérant, les gaz traversent une série de deux flacons laveurs à acétate de Cd , le deuxième créant une légère suppression dans le premier facilitant la dissolution. Une fois le culot complètement dissous dans l'acide, on con-

tinue à chauffer quelques minutes de manière à chasser les gaz dissous. On arrête à ce moment la circulation d'eau dans le réfrigérant de manière que l' H_2S dissous dans les gouttes condensées puisse s'échapper.

Réactif. — Solution à 5 % d'acétate de Cd et 5 % d'acétate de NH_4 .

On ajoute 20 cm^3 d'iode $\frac{\text{N}}{10}$ titré au contenu du premier flacon laveur et éventuellement du second; quand tout le précipité jaune est dissous et qu'il n'y a plus que du S colloïdal on titre à l'hyposulfite $\frac{\text{N}}{10}$ l'excès d'iode.

On trouve ainsi une teneur de 0,12 % en S pour 242 brut séché à 110° C.

On retrouve au moins par deux fois dans le gisement de Cormeilles un banc partagé en deux zones; l'une supérieure gris bleu, l'autre inférieure beige. C'est ainsi que nous avons pris deux échantillons distincts de la couche 122. Les couches 102 (gris-bleu) et 101 (beige) montrent une disposition analogue.

On avait déjà vu que cette différence se traduisait par un crochet sur les courbes d'analyse thermique différentielle qui, en effet, était bien dû à la présence de pyrite, comme le prouvent les analyses.

	101	102
H_2O^-	7,43	5,77
H_2O^+	11,60	14,45
SiO_2	54,35	52,65
Al_2O_3	12,11	13,14
TiO_2	0,40	0,38
Fe_2O_3	4,58	6,11
MgO	8,88	9,07
S.....		0,58

le S trouvé correspond à peu près à l'excès d'oxyde de fer d'un échantillon par rapport à l'autre.

On trouve une teneur semblable de 0,60 % de S pour l'échantillon 122 (partie supérieure).

Signalons à ce propos que les morceaux retirés des marnes blanches (232 et 230, 151 par ex.) présentent parfois sur leurs faces des plaques noires et dures que nous pensions d'abord constituées de pyrite: elles l'étaient en réalité de limonite assez répandue dans ces sortes de marnes.

Dosage du fer ferreux.

Il aurait été intéressant d'en connaître la teneur et de voir si elle correspondait à la totalité du fer contenu dans la portion B. Elle est certainement très importante pour les bravaisites et probablement nulle pour les palygorskites d'après des remarques constatées lors de l'analyse par la méthode fractionnée.

Des essais ont été tentés en attaquant, dans une conserve sacrifiée à chaque opération chauffée au bain

de sable et parcourue par un courant de CO_2 , la substance disposée dans une capsule de platine par de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. Une fois la désagrégation finie et l'acide fluorhydrique entièrement volatilisé, on titre au chlorure titaneux en présence d'acide borique.

Malheureusement les matières organiques contenues dans les argiles plus ou moins attaquées conduisaient aux résultats les plus fantaisistes.

Dosage du molybdène.

Nous avons essayé de le doser par la méthode suivante (36) fondée sur la couleur rouge sang du composé soluble $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3$, que donne l'anion molybdène avec le sulfocyanure d'ammonium en présence d'un réducteur; fusion de 1 g de marne en creuset de nickel par un mélange de CO_3K_2 et CO_3Na_2 : après refroidissement et reprise par l'eau et filtration pour éliminer le carbonate de fer insoluble, on neutralise le filtrat par HCl et l'on fait bouillir pour chasser CO_2 . On concentre, ajoute 2 cm^3 d' HCl concentré et complète à 100 cm^3 avec de l'eau. A 50 cm^3 de cette liqueur, on ajoute 1 cm^3 de solution saturée de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$ puis 1 cm^3 de solution de SnCl_2 (15 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 35 cm^3 de HCl concentré étendus à 200 cm^3 avec de l'eau) et verse immédiatement dans la cuve photométrique.

Malgré la sensibilité très grande de cette réaction qui permet de décélér 20 g à la tonne, nous n'avons pas observé de coloration avec les échantillons de Cormeilles si ce n'est avec l'échantillon 242 bis qui donne une coloration rosée à la limite même de ce qui est visible.

La teneur en Mo de cet échantillon doit être alors d'environ 0,002 %.

Dosage du zirconium.

Fondé sur la mesure de l'intensité de la coloration rose obtenue par la formation du complexe alizarine-sulfonate de zirconium. Ce dosage est applicable pour des teneurs en zircone supérieures à 0,275 mg et donne des résultats exacts à 0,003 mg près (31).

On pèse un échantillon d'argile de 0,5 g dans un creuset de nickel, ajoute environ 4 g de soude en pastilles et effectue la fusion. Une fois la fusion terminée, on fait digérer le résidu à l'eau bouillante, filtre l'insoluble et le lave énergiquement à l'eau distillée. L'insoluble contenant le zirconate de sodium est attaqué par 12 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, filtré, lavé à l'eau chaude. Le volume total de la solution ne doit pas dépasser 75 cm^3 ; le papier filtre et son résidu sont conservés.

On laisse la solution se refroidir, ajoute 2 gouttes de phthaléine du phénol et neutralise avec précaution la solution en ne lui permettant pas de s'échauffer au

moyen d'une solution de soude à 50 %. On ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique N et fait passer le mélange à travers un réducteur de Jones qui est ensuite rincé avec 5 cm³ d'HCl N et 5 cm³ d'eau distillée. La solution réduite est reçue dans une fiole de 100 cm³ et additionnée de 2 cm³ d'alizarine sulfonate de Na à 0,05 % et complétée à 100 cm³ au moyen d'eau distillée. Le pH doit être de 1,1. On laisse reposer 12 heures et fait les mesures colorimétriques sur la solution dont la coloration est alors développée au maximum.

Le papier filtre provenant de la digestion chaude à HCl est calciné et le résidu fondu avec quelques pastilles de soude. On fait alors subir à ce résidu les mêmes traitements que ceux qui viennent d'être vus en négligeant toutefois la réduction du fer qui n'est plus présent qu'en très faible quantité. On peut joindre les deux liqueurs et faire les mesures.

Les mesures sont effectuées au moyen du colorimètre de Duboscq par comparaison avec une solution étalon d'oxy-chlorure de zirconium obtenue par fusion d'oxyde de zirconium à la soude, filtration, reprise par l'eau et attaque par HCl. Le titre en est déterminé par précipitation à l'ammoniacque, calcination et pesée à l'état de ZrO₂.

Le réducteur de Jones est garni d'argent pulvérulent obtenu en déplaçant une solution de nitrate d'argent par une lame de cuivre tournant très rapidement. On le lave ensuite à l'acide sulfurique dilué jusqu'à disparition des ions cuivre, et le tasse bien dans la colonne de manière à ce qu'il retienne tout le chlorure d'argent.

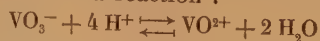
Les dosages n'ont été exécutés que sur les échantillons qui semblaient manifester une richesse en zircone appréciable d'après le nombre de raies fournies à l'analyse spectrographique.

Aucune coloration n'a été fournie par les marnes de Corneilles dont la teneur moyenne en zircone est ainsi inférieure à 0,0006 %.

Dosage du vanadium.

On retrouve les raies du vanadium dans la plupart des fractions de l'analyse spectrographique et sa présence a été signalée depuis longtemps dans les argiles.

Nous nous sommes inspirés pour en déterminer la teneur de la méthode colorimétrique suivante (32) fondée sur la coloration jaune intense donnée par la benzidine en milieu PO₄ H₃ 10N servant d'indicateur d'oxydo-réduction à la réaction :



Cette coloration jaune intense permet de déceler la présence de V à $\frac{1}{5 \cdot 10^6}$.

On voit que cette réaction n'a pas de rapport avec la coloration bleue utilisée en analyse qualitative qui, elle, dépend de la nature de l'ion vanadium.

Mode opératoire.

Une prise de 0,500 g d'argile est humectée de 10 cm³ d'eau, additionnée de 10 cm³ d'acide sulfurique, 20 cm³ de FH et portée au bain de sable jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques. Après refroidissement, on ajoute 30 cm³ d'eau, porte au bain-marie, laisse refroidir, ajoute du permanganate $\frac{\text{N}}{100}$ jusqu'à coloration rose persistante, filtre le léger insoluble et précipite par une solution de cupferron à 3 % que l'on ajoute goutte à goutte jusqu'à apparition de trouble blanc dû à un excès de réactif. On filtre et lave ce qui permet de séparer le Fe, le V et le Ti de Ni et Co. On sèche le précipité, le calcine modérément en ayant bien soin de ne pas en perdre et le porte au rouge à 740-800°, 2 à 3 minutes. Après refroidissement, on ajoute quelques cm³ d'eau au contenu du creuset de platine, 10 cm³ de PO₄H₃ très pur (d = 1,7) et chauffe au bain de sable jusqu'à dissolution totale des oxydes métalliques. On transvase dans un bêcher le contenu limpide du creuset et lave celui-ci à l'eau chaude. On agite bien (l'acide phosphorique très visqueux ne se mélange alors que lentement à l'eau), ajoute quelques gouttes d'une solution de sel de Mohr 0,01 N pour déplacer les chromates, ensuite du MnO₄K $\frac{\text{N}}{100}$ jusqu'à apparition de teinte rose pâle (si on obtient la coloration rose dès la première goutte, ceci dénote que l'on a ajouté une quantité insuffisante de sel de Mohr), persistant 3 minutes de manière à peroxyder les sels de fer et de vanadium sans toucher à ceux de Cr. On détruit l'excès de MnO₄K par addition lente de nitrite de sodium à 0,2 % jusqu'à décoloration; l'excès de nitrite qui ne doit pas se monter à plus de 1 ou 2 gouttes est détruit par l'addition de 0,1 g d'urée. On laisse reposer, transvase dans une fiole de 100 cm³, ajoute 5 cm³ de PO₄H₃ concentré, 2 cm³ de solution de benzidine (0,5 g dans 100 cm³ de PO₄H₃ concentré), complète au trait et laisse la coloration se développer.

On fait les mesures au bout de 20 minutes. Celles-ci ont été effectuées au colorimètre de Duboscq par comparaison avec une solution intermédiaire de chromate de potassium qui donne la même coloration jaune que la solution étalon. Cette dernière est préparée en dissolvant un poids connu de métavanadate d'ammonium dans l'eau et colorée par la benzidine en milieu phosphorique 10 N.

Les teneurs trouvées (exprimées en V % de l'échantillon brut) sont pour :

242	0,058,
217	0,054,
223 à 207	0,074,
151	0,0065.

Le vanadium est indosable dans 108 et 101. Il semble que la richesse en vanadium soit liée à celle en fer.

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE DIVERS ÉCHANTILLONS.

ARGILES DE LA RÉGION DE DAHRA.

(A l'est de Mostaganem.)

2 échantillons de la couche BB nous ont été remis, l'un d'argile bleue (partie inférieure) l'autre d'argile jaune (partie supérieure).

Ils absorbent l'eau avec très grande facilité en gonflant fortement et donnant une pâte très adhérente, manifestant ainsi des propriétés marquées de bentonites. En ajoutant quelques cm³ de solution de benzidine à quelques g dans un tube à essais on obtient immédiatement une coloration indigo intense.

Il est probable qu'il s'agit de montmorillonites assez pures.

L'analyse chimique ne tardait pas à le montrer :

	Partie blanche.	Partie bleue.
H ₂ O.....	11,10	10,39
H ₂ O ⁺	5,39	6,02
SiO ₂	59,19	54,48
Al ₂ O ₃	16,00	18,88
Fe ₂ O ₃	1,71	3,04
TiO ₂	0,40	0,40
CaO.....	1,04	1,10
MgO.....	2,42	2,80
K ₂ O.....	1,41	1,50
Na ₂ O.....	1,24	1,10
S ⁻		0,30
Quartz.....	18,20	5,47
$\frac{\text{Si O}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	4,36	4,41
$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	1,91	1,80

En tenant compte de la silice contenue à l'état de quartz, on trouve bien un rapport $\frac{\text{Si O}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ voisin de quatre, caractéristique des montmorillonites. On voit que les deux échantillons présentent à peu près la même composition mais la partie bleue est plus riche en fer, ce qui s'explique en partie par la présence de pyrite qui lui confère sans aucun doute sa coloration.

Analyse chimique fractionnée.

Elle montre que la moitié de cette argile est soluble dans l'acide chlorhydrique et qu'il faut attribuer à du mica la présence d'alcalins dans la portion C.

Eau d'humidité.....	11,10 %
Eau partant au delà de 110° C.....	5,39
Partie soluble dans l'acide chlorhydrique....	49,43
Partie soluble dans l'acide sulfurique.....	15,76
Quartz.....	18,34
	100,02

	B.	C.
H ₂ O.....	3,14	2,25
SiO ₂	31,28	10,10
Al ₂ O ₃	11,84	2,72
Fe ₂ O ₃	1,79	1,78
CaO.....	0,87	
MgO.....	2,42	
TiO ₂	0,0	0,30
K ₂ O.....	0,29	0,70
Na ₂ O.....	0,94	0,16
$\frac{\text{Si O}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	4,48	$\frac{\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 0,35

Le rapport silice/alumine de la portion B est celui d'une montmorillonite; toute l'alumine de la portion C entrant dans la composition du mica, pour lequel le rapport $\frac{\text{silice}}{\text{alumine}}$ est 2,95, il faudrait admettre qu'il y a environ 5,5 p. 100 de silice de la portion C qui ne sont que du quartz attaqué par l'aide sulfurique probablement à l'état de fines particules. Le quartz avait été déterminé dans l'échantillon brut par attaque sulfurique suivant la méthode déjà indiquée page 41 et l'on voit ainsi combien la manière de calculer était défecueuse quoique l'on arrive à un résultat à peu près semblable.

Analyse thermique différentielle (planche I).

— grand crochet non dédoublé entre la température ordinaire et 420° C correspond au départ de l'eau zéolithique;

— 2^e crochet endothermique entre 500 et 800° C, traduisant le départ de l'eau structurale comprenant 2 petits crochets endo à environ 600 et 680° C et un plus grand dont le minimum est à environ 750° C;

— un 3^e crochet endothermique entre 800° et 900° accompagne la destruction du réseau cristallin conduisant à l'amorphisation de la substance.

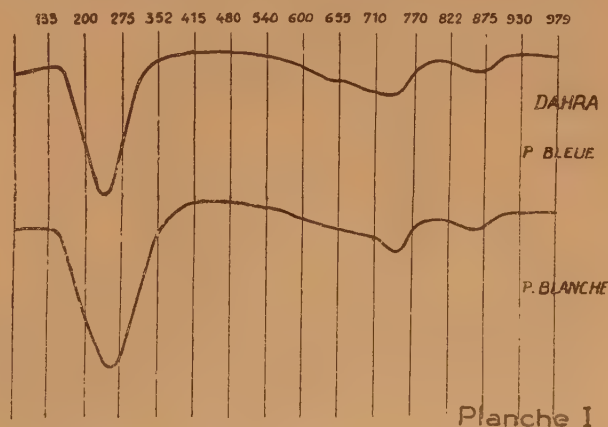


Planche I

On obtient une courbe identique en tous points pour la partie bleue mais un léger crochet exothermique apparaît aux environs de 655° C. Il ne peut être dû qu'à la pyrite qui manifestait déjà sa présence à la même température dans les échantillons de Cormeilles.

Déshydratation (planche II).

L'examen de la courbe (1) obtenue avec l'échantillon blanc, simplement séché à la température ordinaire montre que le départ d'eau se fait en 3 temps; la plus grosse partie entre la température ordinaire et 200° C environ, correspondant au départ de l'eau zéolithique.

Le reste entre 300 et 600 puis entre 660 et 880° C. La forme spéciale de cette dernière pente traduit la difficulté avec laquelle les dernières molécules d'eau s'en vont de 700 à 880° C, après un départ rapide entre 600 et 700. Ce phénomène est encore plus net sur la courbe de l'échantillon préalablement desséché à 105° C (courbe 2). En comparant ces résultats avec ceux de l'analyse différentielle, on constate que ce départ des dernières molécules d'eau (880° C) coïncide avec la destruction du réseau cristallin et il est permis de supposer qu'il en est la cause (il n'y a plus à tenir compte du décalage habituel de température qui ne peut avoir lieu pour d'aussi faibles quantités d'eau).

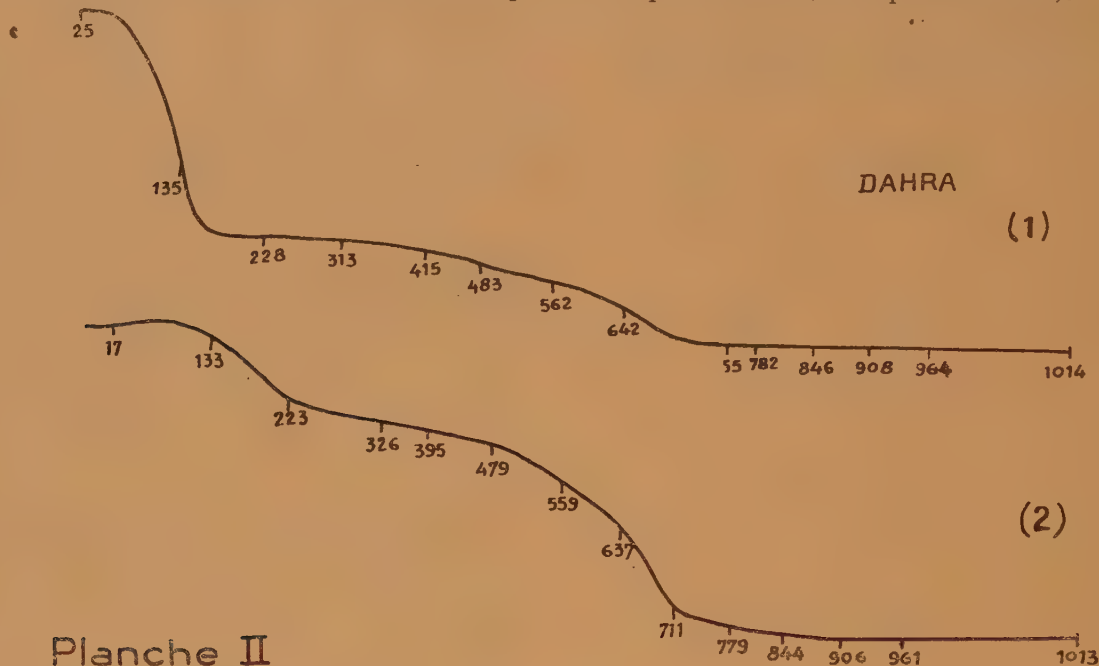


Planche II

Le calcul montre que des 5,39 p. 100 d'eau qui restent après séjour à l'étuve à 110° C, 32 p. 100 s'en vont entre 110 et 350°, température à laquelle on observe un point d'inflexion, 18 p. 100 s'en vont entre 350° et 560°, température à laquelle on observe un second point d'inflexion et 50 p. 100 au delà.

Une courbe analogue était donnée par une montmorillonite type du Maroc de composition :

H ₂ O ⁻	13,44
H ₂ O ⁺	6,77
SiO ₂	51,66
Al ₂ O ₃	18,68
FeO ₃	2,61
CaO.....	2,30
MgO.....	4,60

Analyse spectrographique.

Si l'on triture un échantillon avec de l'eau et que l'on essore, le filtrat obtenu est parfaitement limpide. En le concentrant un précipité blanc apparaît qui s'est révélé être du carbonate de calcium. En examinant le

résidu au microscope, on aperçoit des cristaux de ClNa qui expliquent la présence de sodium dans la portion B et de fines efflorescences.

BOSAZZA (25) avait déjà remarqué que des briques réfractaires fabriquées à partir d'argiles d'Afrique du Sud présentaient des efflorescences jaune-verdâtre rapidement solubles dans l'eau chaude. Ayant analysé cette partie soluble dans l'eau, il trouva du sodium en abondance, du vanadium et du molybdène, ce dernier métal n'existant qu'à l'état de traces.

En épuisant de la même manière par l'eau distillée un échantillon de cette argile calcinée à la température de 900° C et en soumettant le résidu obtenu par évaporation (quelques Mg pour 20 g d'argile) à l'analyse spectrographique, on trouve également le sodium, le vanadium et le molybdène. D'après le nombre de raies fournies, le vanadium était présent en quantité beaucoup plus grande que le molybdène.

Mais l'analyse quantitative montra que si le vanadium était avec le sodium le principal constituant de

ce résidu, sa teneur pour toute l'argile restait faible; 0,06 p. 100 de l'échantillon séché à 110° C. Comme BOSAZZA nous pensons qu'il faut attribuer à la présence du vanadium la formation de ces efflorescences.

Une analyse plus complète de toute l'argile indiquait en plus les éléments suivants : Ag, Ba, Cu, Gl, Mn, Mo, Pb, Sn, Zn, Li. $ZrO_2\% = 0.007$.

CENDRES DE CHARBON.

L'échantillon est constitué par des fumées provenant de la centrale thermique de Gennevilliers.

Analyse chimique :

Perte au feu..	6,61
SiO ₂ ..	46,51
Fe ₂ O ₃ ..	4,14
TiO ₂ ..	0,75
Al ₂ O ₃ ..	27,55
MgO..	0,60
CaO..	13,44

L'analyse spectrographique a permis d'y déceler As, Ba, Bi, Cu, Gl, Mn, Ni, Sn, Pb, V, le glucinium semble y être plus abondant que les autres éléments trouvés car il apparaît dans l'analyse de l'échantillon placé directement entre les électrodes sans concentration préalable.

ÉCHANTILLONS

provenant du

GISEMENT DE SOUFRE DE NARBONNE.

Analyse du stérile de flottation :

Perte au feu et non dosés. (S ⁻ , SO ₃)..	49,24
SiO ₂ ..	12,40
CaO..	25,20
MgO..	10,03
Fe ₂ O ₃ ..	0,49
Al ₂ O ₃ ..	2,62
TiO ₂ ..	0,025

Cet échantillon ne contenait pas d'impuretés intéressantes.

Il n'en était pas de même des deux autres, plus riches en S dont il était facile de se débarrasser par combustion avant le fractionnement.

Concentré fondu en plaquette : Ba, Cu, Mn, Na, P, Sn, Sr et Ti.

Concentré humide du filtre : As, Mn, Pb, Sn, Tl.

ÉCHANTILLONS

provenant de

FOUILLES EN ASIE MINEURE.

Ces échantillons proviennent de fouilles effectuées par M. le Professeur GABRIEL en Turquie et remontent au troisième millénaire avant notre ère.

Ils ont été divisés en 2 lots : 1° un lot de matières ayant subi un commencement de fusion, de couleur bleu-noir; 2° un lot de matières non fondues.

La grande densité de ces échantillons pouvait laisser prévoir la présence de fer métallique; mais les fines

particules obtenues par broyage et pulvérisation ne se laissaient pas attirer par l'aimant. Une analyse thermique différentielle ne montrait aucun crochet et ne traduisait aucun phénomène de recalcinescence.

L'analyse de ces deux substances a montré une grande analogie de composition chimique caractérisée par une teneur extrêmement élevée en fer.

Échantillons.	Fondu.	Non fondu.
SiO ₂ ..	21,00	20,72
Al ₂ O ₃ ..	7,09	6,15
Fe ₂ O ₃ ..	63,16	62,86
CaO..	8,15	10,35
MnO..	0,40	0,13

Analyse spectrographique de l'échantillon brut : Si, Mg, Al, Fe, Ca.

Recherche des traces : Ti, Na, Pb, P, Cu, Ni, Zn.

On peut donc penser que ces substances ne correspondent pas à un laitier de fabrication de fer car la composition est tellement voisine de celle d'un bon minerai de fer que le rendement en métal d'une opération métallurgique où elles auraient agi comme laitier aurait été sensiblement nul.

Il est toutefois hors de doute que ces matières ont été fondues d'une manière artificielle.

Le champ des hypothèses est assez vaste :

— essais manqués d'une opération métallurgique dans laquelle le réducteur (charbon de bois) est ajouté en quantité insuffisante;

— fabrication d'objets en silicate fondu (émaux, bijoux, camées.

Quant aux traces retrouvées, elles semblent, étant donné leur faible teneur, être de simples impuretés du minerai.

ARGILES DE ROUGÉ.

Les échantillons qui nous ont été remis proviennent de Rougé (Loire-Inférieure).

A₁. — « Argile blanche ». — Blanche mais parcourue de veinules couleur ocre, très facilement pulvérisable en donnant un produit farineux.

C₅. — « Argile bleue compacte ». — Argile gris bleu, très platique et très grasse.

B₃. — « Argile jaune lavée ». — Se présente en lits; à cassure conchoïdale et de couleur ocre.

V₁. — « Argile verte ». — Semble être à l'œil nu un mélange de B₃ et d'une argile verte, rassemblée par endroits en quantités importantes.

Il a été préparé un échantillon de cette argile verte en concassant V₁ et séparant les grains verts; cette argile verte ainsi préparée doit contenir encore des petites quantités d'argile jaune qui apparaît quand on sectionne même les plus petits grains; malgré tout le soin pris, on ne peut avoir un échantillon pur. Pulvérisée, cette argile est jaune clair.

Analyse thermique différentielle.

Les courbes fournies par les quatre échantillons présentent de grandes analogies (planche I) :

- crochet endothermique entre 120 et 300° C, fort
- crochet endothermique entre 550 et 700° C;
- crochet exothermique aux hautes températures.

110 195 275 350 415 490 540 600 655 715 765 820 875 927 977

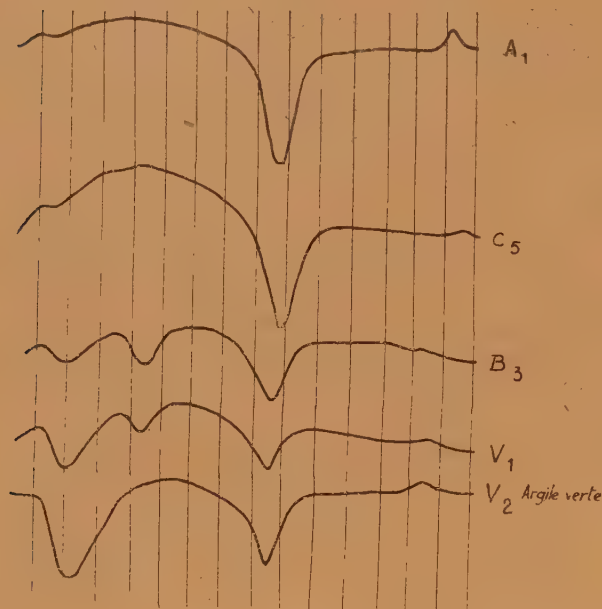


Planche I

Mais :

— le premier crochet endothermique qui est peu marqué pour A₁ et C₅, l'est beaucoup plus dans B₃ et V₁ et très important dans l'argile verte de V₂;

— V₁ et B₃ présentent un crochet endo important entre 300 et 450° C plus légèrement marqué sur V₁;

— le crochet exothermique qui est très marqué pour A₁ et se situe entre 925 et 950° C est beaucoup moins marqué pour les autres; on le voit nettement à 960° pour C₅ mais il est à peine décelable pour B₃ et ne se situe plus qu'à 900° C; toujours à la même température il est un peu plus marqué pour V₁ et encore plus pour l'argile verte de V₂;

— le crochet endo 550-700° C. est moins marqué pour les deux derniers échantillons que pour les trois premiers.

Il apparaît immédiatement que V₁ est un mélange de B₃ et d'argile verte et que A₁ et C₅ présentent la courbe caractéristique de la kaolinite.

Nous pensions d'abord que B₃ qui a également l'allure d'une kaolinite et qui contient beaucoup de fer comme son seul aspect physique l'indiquait, pouvait s'apparenter à la ferrosilite; ce minerai découvert à Madagascar a été considéré d'abord par LACROIX comme une kaolinite ferrière, puis comme un mélange

de nontronite et de kaolinite et finalement par M^{lle} CAILLÈRE et M. HÉNIN (39) comme une kaolinite ferrière associée à un peu de goéthite et probablement à 10 ou 15 p. 100 de nontronite; l'analyse thermique du minerai effectuée par ces derniers présente les mêmes caractéristiques que celles de B₃ : départs d'eau hygroscopique et de constitution à 120 et 520° crochet exothermique à 900° C et non entre 930 et 1.000, crochet endothermique à 330° C marquant la présence de goéthite.

Analyse chimique.

L'analyse chimique confirme les premiers points :

A ₁	H ₂ O ⁻ ..	1,08	
	H ₂ O ⁺ ..	9,39	
	SiO ₂ ..	50,10	
	Al ₂ O ₃ ..	34,01	
	Fe ₂ O ₃ ..	2,44	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,18$
	TiO ₂ ..	0,09	
	CaO..	1,10	
	K ₂ O..	1,31	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,56$
	Na ₂ O..	0,47	
	quartz..	6,36	

En admettant que le fer soit lié à la silice comme ce doit être le cas dans l'argile jaune qui manifestement constitue les veinules de cet échantillon, le rapport silice/alumine doit être voisin de 2 et nous avons bien affaire à une kaolinite quoique le rapport eau/alumine soit assez faible.

Celle de C₅ est à peu près identique.

	H ₂ O ⁻ ..	1,41	
	H ₂ O ⁺ ..	8,34	
	SiO ₂ ..	51,26	
	Al ₂ O ₃ ..	34,06	
	Fe ₂ O ₃ ..	1,41	$S = 0,30$
	CaO..	1,16	

La présence de pyrite très uniformément répandue explique la coloration gris-bleu de l'échantillon; le crochet qu'elle doit fournir à l'analyse thermique n'apparaît pas car il doit être complètement englobé dans le grand crochet endothermique; C₅ est donc un mélange de pyrite et kaolinite.

B₃ se caractérise par une teneur très élevée en fer :

	H ₂ O ⁻ ..	2,16	
	H ₂ O ⁺ ..	8,45	
	SiO ₂ ..	46,21	
	Al ₂ O ₃ ..	26,56	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,98$
	Fe ₂ O ₃ ..	14,27	
	CaO..	1,50	
	TiO ₂ ..	0,12	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,80$
	Alcalins..	traces	
	Quartz..	15,26	

Le rapport silice/alumine ne laisse aucun doute sur la nature de l'échantillon qui doit être un mélange de kaolinite et d'oxyde de fer; une partie de l'eau devant

être attribuée à cet oxyde, supposé $\text{FeO}(\text{OH})$ ceci éloigne encore de 2 le rapport eau/alumine et l'abaisse à 1,46, valeur assez rapprochée de celle de A_1 . Le crochet endothermique à 330°C est caractéristique de la goethite ou de la limonite, l'état très dispersé de ce minéral dans l'argile rendant toute discrimination impossible entre ces deux minéraux. Ch. DOSOGNE (34) a publié des courbes d'analyse thermique de mélanges kaolinites-goethite et kaolinite-limonite, mais les crochets dus à ces oxydes commencent à des températures nettement plus basses; cette différence peut être attribuée aux conditions qui ne sont pas les mêmes puisque cet auteur étudie des mélanges artificiels.

L'argile verte de V_1 , quoique séchée aussi longtemps à l'air que les autres échantillons a une plus forte teneur en eau dont environ la moitié s'élimine par chauffage à 105°C et une teneur remarquable en oxyde de titane.

H_2O^- ..	6,33	
H_2O^+ ..	7,16	
SiO_2 ..	53,78	
Al_2O_3 ..	19,15	
FeO ..	4,65	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,88$
Fe_2O_3 ..	3,63	
TiO_2 ..	1,20	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,12$
MgO ..	0,76	
K_2O ..	1,10	
Na_2O ..	1,00	
Quartz..	10,08	

Il est probable que cette argile verte est un mélange de kaolinite et de beaucoup de bravaisite qui explique-

rait le rapport silice/alumine voisin de 4; on aurait pu penser aussi qu'elle contenait de la montmorillonite; comme cette dernière, elle donne une coloration bleu-indigo à la benzidine qui n'est du reste pas spécifique mais sa courbe d'analyse thermique ne rappelle en rien les nombreuses courbes publiées dans la littérature de mélanges montmorillonite-kaolinite. La bravaisite explique ce départ de l'eau en 2 temps et son second crochet endothermique se superpose bien à celui de la kaolinite. Le petit crochet endo entre 350 et 415 montre qu'il y a encore un petit peu de goethite-limonite provenant de B_3 .

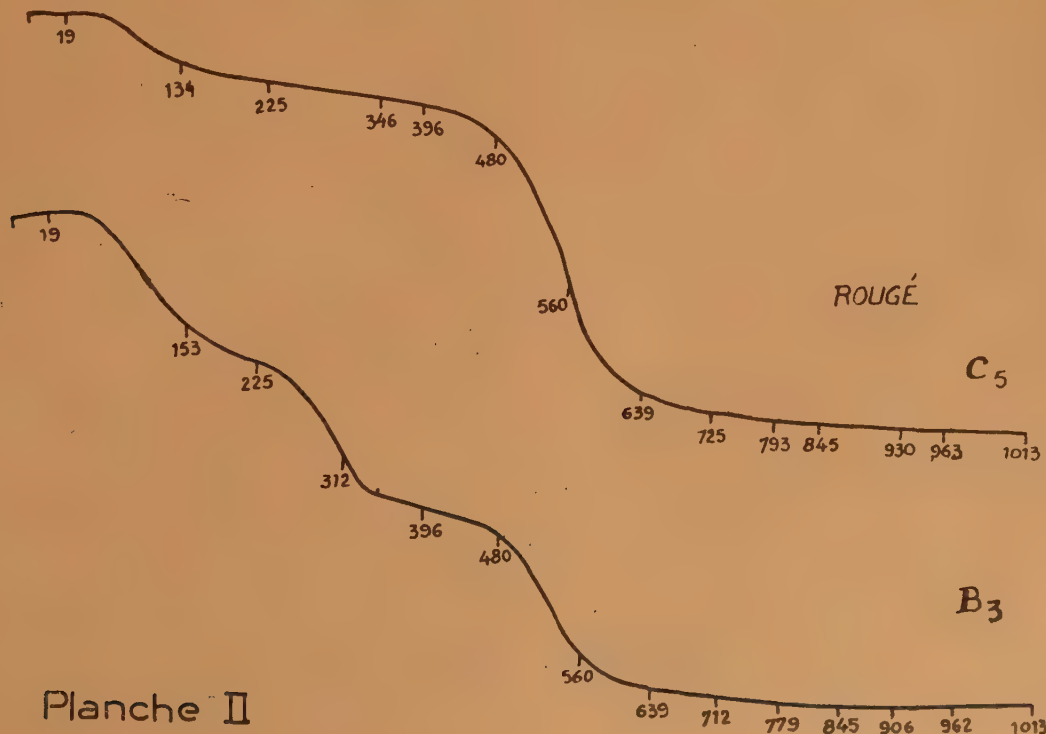
La perte en eau est plus forte après 105°C qu'avant; cette différence due à la kaolinite ainsi que la valeur du rapport silice/alumine permettent d'évaluer à 7 pour 1 en molécules la proportion de bravaisite par rapport à celle de kaolinite.

L'analyse de V_1 , effectuée sur une prise aussi homogène que possible confirme la présence simultanée de B_3 et d'argile verte.

H_2O^- ..	4,51
H_2O^+ ..	7,12
SiO_2 ..	50,73
Al_2O_3 ..	26,03
TiO_2 ..	0,40
Fe_2O_3 ..	9,87
CaO ..	1,20
MgO ..	traces
Alcal..	0,42

Analyse thermogravimétrique (planche II).

Elle ne nous apprend pas grand chose; A_1 et C_5 don-



nent une courbe identique à celle de la kaolinite de BUNNEY SAINT-AUSTELL (p. 17) sans que la pyrite se manifeste sur C_5 par une anomalie.

La goethite-limonite se manifeste dans B_3 par un crochet débutant vers 200°C et terminé vers 350° ;

remarquons que cette courbe pourrait être confondue avec celle d'une attapulgite qui présente les deux mêmes crochets ce qui montre l'infériorité de la thermobalance vis-à-vis de l'analyse thermique, qui, elle, différencie les deux parfaitement.

Analyse spectrographique.

A_1 — Co — Cu — Mn — Ni — Sn — V — Li — Zr — (ce dernier n'étant pas dosable) $V\% = 0,016$.

C_5 — Ba — Co — Cu — Mn — Pb — Li.

B_3 — Cu — Mn — Ni — V — Zr — Li — $V\% = 0,023$ $Zr\ O_2\% = 0,047$.

V_1 — As — Ba — Cu — Mn — Ni — Pb — Sn — V — Zn — Li — $V\% = 0,025$ $Zr\ O_2\% = 0,047$.

TROISIÈME PARTIE : REMARQUES GÉNÉRALES.

RÉACTION À LA BENZIDINE.

Presque tous les échantillons d'argiles ou de marnes étudiées contiennent des quantités plus ou moins grandes de vanadium et presque tous donnent une coloration au contact d'une solution aqueuse de benzidine, colorations vertes, bleues ou indigo. Ces colorations ne sont pas spécifiques de familles d'argiles; la sépiolite et les polygorskites de Cormeilles donnent une coloration verte, obtenue elle aussi par la glaise à Cyrènes qui se rapproche très nettement d'une bravaisite pure; certaines de ces bravaisites donnent une coloration bleu foncé qui se rapproche fortement de l'indigo obtenu avec les montmorillonites.

Or, la benzidine est oxydée par l'anion vanadique en une combinaison mériduinodique bleue, qui peut devenir verte aux fortes concentrations. Est-ce que là n'était pas l'explication de toutes ces dissemblances? pour répondre à cette question, le tableau suivant a été dressé :

Echantillon.	Teneur en V.	Coloration.
Argile de Dahra.	0,063	— indigo.
Montmorillonite du Maroc.		— indigo.
Argile verte de l'argile de Rougé.	0,025	— indigo.
242	0,058	— bleue.
223 - 207	0,074	— bleue.
217	0,054	— bleue.
151	0,025	— vert foncé.
108	0,0	— verte.
102	0,0	— pas de coloration.
101	0,0	— verte.
A_1 (Rougé)	0,016	— vert pâle.
B_3	0,023	— pas de coloration.
C_5	0,016	— pas de coloration.
V_1	0,025	— vert sombre, indigo par endroits.

Il montre qu'il ne faut pas attribuer à une teneur élevée en vanadium la coloration verte que donnent par exemple des échantillons qui n'en contiennent pas du tout, pas plus que la coloration indigo présentée par l'argile verte de Rougé par exemple qui en contient beaucoup moins que 217 qui ne se colore qu'en bleu. Une chose est certaine : c'est que la coloration est d'autant plus forte que l'échantillon présente un état plus pâteux, permettant les phénomènes d'absorption :

La couleur est beaucoup plus marquée pour les échantillons de Cormeilles décarbonatés que pour les échantillons bruts quoique la concentration en vanadium reste à peu près la même étant donné la faible teneur en carbonate de certains échantillons, 242 par exemple.

Les échantillons 102 C_5 et V_1 ne donnent pas de coloration; probablement parce que tous les grains argileux sont enrobés de pyrite dans le cas des deux premiers, d'oxyde de fer dans l'autre qui empêchent toute fixation.

En ajoutant du métavanadate d'ammonium à une suspension de 108 dans la benzidine on obtient une coloration bleu foncé à la place d'une coloration verte, beaucoup moins forte que celle de 151 à qui on a ajouté la même quantité de vanadium mais qui est moins plastique.

Cette dernière expérience contient probablement la solution du problème; c'est le vanadium soluble dans l'eau qui fournit avec la benzidine une coloration indigo qui est ensuite absorbée par l'argile en donnant une sorte de laque. On a vu que la montmorillonite de Dahra traitée par l'eau donnait une solution qui contenait beaucoup de cet élément, beaucoup plus que les marnes de Cormeilles à qui on fait subir le même traitement; le même fait a été constaté pour une montmorillonite type du Maroc. Les colorations indigo obtenues sont presque les mêmes que celle que l'on obtient

en ajoutant un peu de métavanadate d'ammonium à une suspension de 242 : la différence d'intensité pouvant encore s'expliquer par une moins forte plasticité de la bravaisite.

Il est donc probable que le test coloré de la montmorillonite repose sur la présence d'une assez forte quantité de vanadium présent à l'état de combinaison soluble dans l'eau, capable de réagir sur la benzidine en donnant une matière colorante fixée rapidement à la surface des feuillets argileux. Une expérience permettrait de confirmer cette assertion; vérifier que les montmorillonites qui ne donnent pas la réaction colorée ne contiennent pas de vanadium soluble dans l'eau mais qu'elles la donnent immédiatement par addition d'un peu de vanadate de NH_4 .

FLOCULATION SIMULTANÉE DE SOLUTIONS PURES COLLOÏDALES D'ALUMINE ET DE SILICE.

Les roches lentement attaquées par les eaux, un peu plus rapidement par celles-ci chargées de gaz carbonique, fournissent des solutions colloïdales d'alumine et de silice; on y a vu depuis longtemps le mécanisme de formation des argiles qui résulteraient de la floculation de ces deux solutions en un gel cristallisant ensuite, soit lentement à la température ordinaire, soit rapidement à température élevée et sous pression de vapeur d'eau. Cette synthèse des argiles a tenté de nombreux chercheurs.

SCHWARZ et BRENNER (35) mélangent des solutions de silicate de sodium et de chlorure d'aluminium et trouvent que la teneur en silice du précipité est d'autant plus élevée que sa concentration est plus forte dans les solutions précipitantes; en opérant en solution diluée, en milieu neutre et laissant le précipité longtemps au contact du liquide, ils constatèrent que ce précipité s'enrichissait en silice et qu'après un temps suffisant, il atteint la composition de la kaolinite; séché à 110°C , ce corps présente un spectre de rayons X semblable à celui de la kaolinite mais il est facilement décomposé par HCl et n'a pas la même courbe de déshydratation que celle donnée par une kaolinite naturelle. Le précipité atteint rapidement la composition de la kaolinite si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 6 dans les solutions ce qui laisserait supposer que celle-ci provient de la décomposition des feldspaths.

Reprenant ces recherches avec R. WALCKER (36), SCHWARZ montra que la précipitation ne peut être rapide et totale que dans un domaine assez étroit de pH de 4,8 à 5,0 zone dans laquelle le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reste à peu près égal à 2 quel que soit le temps de contact et il en conclut que les feldspaths ne peuvent conduire à la kaolinite qu'après décomposition

en silice, alumine et potasse et attaque par l'acide carbonique ou un acide minéral.

VAN NIEUWENBURG (37) émet des doutes sur la nature kaolinique du précipité de Schwarz et prépare un mélange de gels par addition de soude à des solutions d' AlCl_3 et SiO_3Na_2 en proportions telles que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit égal à 2 : en traitant ce mélange à l'autoclave à 200-260 atm pendant 288 heures, il obtint un produit qu'il identifie avec la kaolinite par comparaison de la densité et de l'indice de réfraction.

DITTLER (38) critique les travaux de ses prédécesseurs auxquels il reproche d'opérer en présence d'électrolytes, mais lui-même prépare un sol d'alumine par action d'amalgame d'aluminium sur une solution de chlorure d'aluminium et contenant par conséquent des ions Cl ; il le fait floculer avec des solutions de silice et constate que pour un rapport 1/2 des sels précipitants, le précipité séché à 110°C a la formule Al_2O_3 , 1,93 SiO_2 , 2,72 H_2O mais se montre amorphe aux rayons X.

W. NOLL (39) mélange des solutions d' AlCl_3 et SiO_3Na_2 dans le rapport 1/2; le précipité reste amorphe même au bout de deux ans. Chauffé à 300°C et 90 atmosphères ce précipité se transforme en cinq jours en kaolinite qu'il identifie par sa courbe de déshydratation, son diagramme de rayons X, son indice de réfraction et sa résistance à l'acide chlorhydrique. Dans des travaux ultérieurs, il montre que la synthèse de la montmorillonite est également possible mais en milieu alcalin. Il prépare (40) également séparément des gels purs de silice et d'alumine qu'il mélange ensuite et traite à l'autoclave; suivant les rapports des constituants et les pressions de vapeur d'eau il obtient de la boehmite, de la bayérite de la pyrophyllite ou du kaolin.

En opérant à froid ni RAYCHAUDHURI et DATTA (41), ni M^{lle} CAILLÈRE et M. HÉNIN (42) n'obtiennent de résultats; ces derniers ont pourtant obtenu par électrolyse de solutions de silicate de sodium ou d'une solution mixte de silicate et d'aluminate sur électrodes d'aluminium ou de magnésium des produits que l'on peut rattacher aux argiles.

Nous voulions voir quels étaient les résultats que l'on pouvait obtenir en précipitant des sels de silice et d'alumine rigoureusement purs, très dilués et additionnés l'un par rapport à l'autre dans des conditions telles que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit constamment égal à 2.

Préparation de silice colloïdale. Il suffit de neutraliser une solution diluée de silicate de sodium par de l'acide chlorhydrique dilué et de dialyser le sel obtenu en renouvelant l'eau jusqu'à atteindre la conductibilité de l'eau pure.

Préparation d'alumine colloïdale. Cette préparation est beaucoup plus délicate; en utilisant la méthode de Graham (précipitation par l'ammoniaque diluée d'une solution aqueuse de AlCl_3 et redissolution de l'alumine dans un excès de AlCl_3) toute l'alumine passait à travers le parchemin par dialyse ultérieure. La méthode de MÜLLER (43), peptisation de l'alumine par l'acide chlorhydrique, ne nous a pas donné de meilleurs résultats; le chlorure d'aluminium est très difficile à éliminer et l'alumine passe en partie au travers du parchemin. Finalement la méthode de KUTZELNIGG-WAGNER (44), MILLER (45) a été adoptée; une plaque d'aluminium de très haute pureté est plongée dans une solution à 2 % de chlorure cuivrique dans l'alcool éthylique à 95 %; la plaque se recouvre immédiatement de cuivre et au bout de quelques jours on débarasse la plaque de l'alcoogel qui remplit tout le récipient, la lave à l'alcool et la plonge dans l'eau distillée. Peu de temps après, il se forme un couple et le récipient se remplit d'hydrosol d'alumine d'un blanc laiteux; la plaque est retirée et agitée mécaniquement dans un bêcher dont on renouvelle l'eau fréquemment; quand on a constaté par mesure de la conductibilité, qu'elle ne cédait pas d'ions Cl^- au liquide, on remplace celui-ci par de l'eau pure et maintient l'agitation jusqu'à concentration maxima.

On obtient de bons résultats en se servant de la plaque comme pale d'agitateur, meilleurs que ceux que l'on obtient en agitant le liquide et laissant la plaque immobile; en maintenant cette agitation pendant 15 jours on atteint une concentration de 0,385 g Al_2O_3 /l que nous n'avons pu dépasser. (On vérifie la pureté de l'alumine en précipitant le sel et constatant par analyse spectrographique qu'il ne contient pas de Cu.)

Remarque. — L'alcoogel d'alumine se dissout très rapidement dans l'eau en donnant un sel parfaitement limpide et très riche en alumine; malheureusement, l'élimination du chlorure par dialyse s'avère impossible. (Nous avons essayé également d'obtenir un alcoogel pur en mettant une plaque d'aluminium recouverte de cuivre dans l'alcool à 95 % mais sans résultat.)

CONCLUSION.

Nous résumons ici le résultat de ces recherches :

1° Les argiles micacées dont sont constituées les marnes calcaires bleues supra-gypseuses et blanches d'Entre-deux-masses de Corneilles-en-Parisis, s'apparentant à la fois à celle du gros banc de glaise verte et à celles des « marnes à Lucines » dolomitiques;

Précipitation. — On mélange au moyen du mélangeur de M. JOLIBOIS (46) 5 litres de silice et 5 litres d'alumine colloïdale de concentrations telles que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans ces solutions très diluées soit égal à 2 : cette manière de procéder équivaut à verser dans un troisième récipient les deux solutions goutte à goutte.

Il se forme immédiatement un précipité blanc floconneux très divisé; on le laisse trois semaines au contact de la solution dont le pH est 4,7 puis l'essore et le sèche à l'étuve à 110° C.

Son diagramme de rayons X présente les raies de l'alumine et sa courbe de déshydratation est celle de l'oxyde d'aluminium pur, obtenu par électrolyse.

L'analyse révèle la composition : Al_2O_3 , 1,57 SiO_2 , 3,30 H_2O ; le rapport silice/alumine inférieur à celui des solutions montre qu'il n'y a peut être pas qu'un simple phénomène physique dans cette floculation.

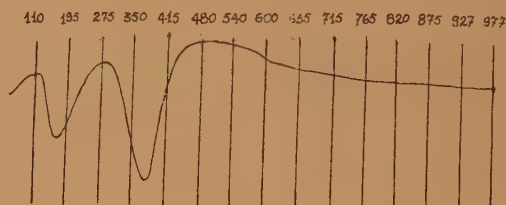


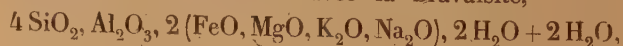
Fig. 4.

En reprenant cette expérience et laissant quatre mois le précipité au contact de la solution, on obtenait des résultats identiques; l'analyse thermique différentielle de ce dernier produit (courbe) donne deux crochets importants, l'un correspondant à la déshydratation du gel de silice, le second à celle de l'hydragillite. S. CAILLÈRE et S. HÉNIN (8) obtinrent une courbe analogue en étudiant un mélange obtenu par précipitation à chaud en présence de HCl et de NH_4OH d'une solution d'aluminate de sodium et de silicate de potassium, avec l'apparition cependant d'un léger phénomène exothermique vers 650°.

Peut être en laissant les précipités vieillir beaucoup plus longtemps obtiendrait-on à froid des produits s'apparentant à la kaolinite ?

c'est ce que montrent les analyses thermiques différentielles, les courbes de thermobalance et les diagrammes de rayons X.

Les caractéristiques de la première sont nettes et permettent de l'identifier avec la bravaisite,



la déshydratation de cette argile s'effectuant en deux temps et présentant une grande analogie avec celle de l'halloysite.

Les propriétés des secondes ne sont pas moins bien définies et les classent dans la famille des palygorskites dont elles constituent de purs échantillons.

La plupart des autres marnes étudiées, quelles soient d'origine marine ou lacustre présentent aussi les caractères de ces deux groupes et on peut en ranger la phyllite constitutive dans la vaste catégorie des bravaissites; leur altérabilité aux agents chimiques trahit la structure complexe de ces argiles, parfois considérée comme une structure mixte illite-montmorillonite et même kaolinite illite-montmorillonite et laisse supposer que le pH a dû jouer un rôle prépondérant lors de leur formation.

Ceci confirme les résultats des recherches aux rayons X de M. RIVIÈRE en montrant que ces sédiments argileux doivent être rattachés aux bravaissites et palygorskites mais ne sont pas des mélanges des deux.

La présence de sépiolite dans un échantillon des marnes d'Entre-deux-masses constitue une exception et porte à trois le nombre d'argiles définies constituant le gisement.

2° Les courbes publiées de déshydratation de kaolinite, halloysite et montmorillonite, bravaissite et attapulgite, montrent que la thermobalance fournit des mesures quantitatives précises et complète ainsi les données de l'analyse thermique différentielle dont elle n'a pas toutefois la sensibilité.

La thermobalance permet également de distinguer la calcite de la dolomie et appliquée à l'étude du gypse

montre très nettement l'existence du semi-hydrate et de l'anhydrite soluble.

Elle constitue également un moyen rapide et sûr de dosage des gypses calcaires.

3° Grâce à une méthode de fractionnement qui a été mise au point, l'analyse spectrographique permet de déceler bon nombre d'éléments dans les argiles. Parmi ceux qui s'y trouvent le plus fréquemment on peut citer le cuivre, le glucinium, le manganèse, le molybdène, le nickel, le plomb, le vanadium, le zirconium, et le lithium, l'argent, l'arsenic, le baryum, le cobalt, le chrome, l'étain et le strontium y retrouvent fréquemment et plus rarement, l'or, le cadmium, le gallium et le zinc. Ceci explique en partie la présence d'oligo-éléments dans les sols.

4° Les quantités de ces éléments accessoires sont faibles, de l'ordre de 0,03 % pour MnO; 0,05 % pour ZrO₂; 0,01 à 0,08 % pour V.

La coloration bleue des argiles est souvent due à un peu de pyrite que l'on peut nettement identifier par un crochet exothermique vers 650° C à l'analyse thermique différentielle.

5° Le produit obtenu par floculation simultanée à froid de sols très purs de silice et d'alumine, dont nous indiquons les préparations, ne présente aucun caractère de la kaolinite.

6° Le vanadium contenu dans les montmorillonites sous une forme rapidement soluble dans l'eau serait responsable de la coloration bleue non spécifique qu'elles donnent avec la benzidine; il donnerait une matière colorante fixée immédiatement par l'argile à l'état d'une sorte de laque.

Bibliographie.

- (1) R. SOYER. — *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5^e série, t. IX, 1939, n^{os} 8-9, p. 653.
- (2) L. DUPARC. — *Bull. Soc. franç. Minér.*, t. XLII-152, 1919.
- (3) CHEMIKER. — *Zeitung*, **31**, 263, 1907.
- (4) J. ENDELL, D. HOFMANN. — *Z. angew. Chem.*, **54**, 376, 1941.
- (5) A. ESME. — *Ann. Chim. anal.*, **28**, 31, 1946.
- (6) MM. MATIGNON et FRÉJACQUES. — *C. R.*, **175**, 33, 1922.
- (7) S. HENIN et J. DUPUIS. — *Ann. agron. Fr.*, **17**, 658, sept.-oct. 1947.
- (8) S. CAILLÈRE et J. HÉNIN. — *Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols*, Paris, Dunod, 1947.
- (9) H. LONGCHAMON. — *C. R.*, **203**, 672, 1936.
- (10) H. LONGCHAMON. — *C. R.*, **200**, 1331, 1935.
- (11) J. M. ORCEL. — *Bull. Soc. franç. Minér.*, **50**, 75, 1927.
- (12) G. URBAIN. — *Introduction à l'étude pétrographique et géochimique des roches argileuses*, Paris 1937, Hermann et C^{ie}.
- (13) J. RIVIÈRE. — *Bull. Soc. géol. Fr.*, **16**, 43, 1946.
J. RIVIÈRE. — *Bull. Soc. géol. Fr.*, **16**, 463, 1946.
J. RIVIÈRE. — *Verre silice industr. Belg.*, 13-47, janv. 1948.
- (14) HÉNIN. — *C. R.*, **223**, 683, 1946.
- (15) MALLARD. — *Bull. Soc. franç. Minér.*, **1**, 5, 1878.
- (16) H. LONGCHAMON. — Les constituants minéralogiques des argiles, *Les Arts du feu*, n^o 5, 1938.
- (17) J. L. THIEBAUT. — *Contribution à l'étude des sédiments argilo-calcaires du bassin de Paris*, thèse Nancy, 1925.
- (18) M. DREYFUSS. — *Étude sur les sédiments argileux et argilo-calcaires du bassin de Paris. Les marnes du Lias de Franche-Comté*, Besançon, 1935.
- (19) M^{lle} G. MARCHAL. — *Bull. Soc. chim.*, **39**, 401, 1926.
- (20) R. FAIVRE et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **219**, 29, 1944.
- (21) M^{lle} S. PELTIER et Cl. DUVAL. — *Helv. chim. Acta*, vol. I (1947), p. 341.
- (22) L. CHASSEVENT. — *C. R.*, **194**, 786, 1932.
- (23) A. BOULLÉ. — *C. R.*, **226**, 1617, 1948.
- (24) A. E. AUSTIN et L. B. BASSETT. — *J. Amer. ceram. Soc.*, **26**, 185, 1943.
- (25) BOSAZZA. — *Nature Lond.*, **146**, 746, 1940.
- (26) A. DE GRAMONT. — *Bull. Soc. franç. Minéral.*, **21**, 94, 1898.
- (27) E. PREUSS. — *Z. angew. Mineral.*, 3-8-20, 20 juill. 1940.
- (28) Cl. HÉBERT. — *Contribution à l'étude de la chimie des phosphates de calcium*, thèse, Paris, 1946.

- (29) A. DE LAPPARENT. — *Traité de géologie*, 4^e édit., 1900, p. 1479.
- (30) M. ORLIAC. — *C. R.*, **221**, 622, 1945.
- (31) D. E. GREEN. — *Analyt. Chem.*, **20**, 370, 1948.
- (32) I. P. ALIMARIN. — *J. appl. Chem.*, Moscou (1944), **17**, n^{os} 1-2, 83 à 93.
- (33) S. CAILLÈRE et J. HÉNIN. — *C. R.*, **219**, 458, 1944.
- (34) Ch. DOSOGNE. — *Bull. Soc. belge Géol. Pal. Hydr.*, **31**, 54, 1 et 2, 1945.
- (35) SCHWARTZ et BRENNER. — *Ber.*, t. 56, p. 1433.
- (36) SCHWARZ et WALCKER. — *Z. anorg. Chem.*, **145**, 304, 1925.
- (37) C. J. VAN NIEUWENBURG et H. A. J. PIETERS. — *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, **48**, 27, 1920.
- (38) DITTLER. — *Z. anorg. Chem.*, **211**, 33, 1933.
- (39) W. NOLL. — *Miner. petrogr. Mitt.*, **45**, 175, 1934.
- (40) W. NOLL. — *N. Jb. Min. Geol. Paläont.*, Abt. A-70, 65, 115, 1936.
- (41) S. P. RAVCHAUDHURI et N. B. DATTA. — *J. phys. Chem.*, **49**, 21, 1945.
- (42) S. CAILLÈRE et J. HÉNIN. — *Verre silice industr. Belg.*, **13**, 63, mars 1948.
- (43) MÜLLER. — *Z. anorg. Chem.*, **57**, 312, 1908.
- (44) A. KUTZELNIGG et W. WAGNER. — *Kolloidschr.*, **64**, 209, 1933.
- (45) M. A. MILLER. — *J. phys. Chem.*, **42**, 419, 1938.
- (46) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, **169**, 1095, 1919.

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

Structure atomique des phosphates naturels.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

